CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME PLOMB-OXYGÈNE 25° C

par

PIERRE CHARTIER

STRASBOURG 1968

N° d'ordre 453
ARCHIVES CNRS AO 2286

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

en vue du

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

PIERRE CHARTIER
Ingénieur ENSCS
Licencié-ès-Sciences
Maître Assistant à la Faculté des Sciences

1ère Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME PLOMB-OXYGÈNE 25° C

2ème Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Avril 1968 devant la commission d'examen:

MM J. BYE Président
J. BRENET
R. WEISS

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer – Nouvelle Cité 17 – 67 Lingolsheim

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires :P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN,G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, H.GAULT Mle S.GILLET, A. HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie Végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie
G.OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF.....	T.	Physique générale
J.FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG.....	T.	Physique
J.P.LONGHAMP.....	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A.ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH.....	T.	Microbiologie
A.SIGOT.....	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE.....	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN.....	T.T.P.	Physique
P.MIALHE.....	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL.....	T.	Chimie biologique
J.PARROD.....	T.T.P.	Chimie

R.WEY..... T.T.P.Chimie
Mme D.MAGNAC..... T.T.P.Physique
M.DAUNE..... P.S.C.Physique
J.P.ADLOFF..... T.T.P.Chimie nucléaire
D.BERNARD..... T.T.P.Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN..... T.T.P.Mathématiques
E.DANIEL..... T. Physique expérimentale
P.CHEVALLIER..... T. Physique
J.GREMILLARD..... T.T.P.Mécanique des Fluides
P.CARTIER..... T. Mathématiques M.P.C.
G.REEB..... T. Topologie
F.NORGUET..... T. Analyse supérieure
R.CHAUVIN..... T. Psychophysiologie
J.WUCHER..... P.S.C.Physique
Mme M.BRINI..... P.S.C.Chimie
G.PERNY..... P.S.C.Physique
R.BARO..... P.S.C.Physique
H.DURANTON..... P.S.C.Botanique
R.WEISS..... T.T.P.Chimie
P.FEDERLIN..... T.T.P.Chimie
J.LERAY..... P.S.C.Physique
J.P.SCHWING..... P.S.C.Chimie
M.SIESKIND..... P.S.C.Physique
G.MONSONEGO..... P.S.C.Physique mathématique
P.GABRIEL..... T.T.P.Mathématiques
C.WIPPLER..... T. Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER..... T.T.P.Mathématiques
G.WEILL..... P.S.C.Physique
J.M.BLOCH..... T. Chimie
E.FOLLENIUS..... P.S.C.Zoologie
A.CLAUSS..... P.S.C.Chimie
J.LUCAS..... P.S.C.Géologie
G.GLAESER..... T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD..... P.S.C.Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R.DE GROOT..... Physique
K.VESELY..... Physicochimie macromoléculaire
R.MARCHESSAULT.....Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER..... Mathématiques
R.MORIARTY..... Chimie organique
J. AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch..... Physique
J.P.EBERHART..... Minéralogie
Mme D.CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J.STREITH..... Chimie
J.H.WEIL..... Chimie biologique
F.GAUTIER..... Physique propédeutique
G.SUTTER..... Physique électronique
D.FOATA..... Mathématiques
J.L.VERDIER..... Mathématiques
J.M. LEHN..... Chimie
Cl.ROBERT..... Physique
M. LACROUTE..... Biologie végétale

M. GOUNOT..... Botanique
J.PRADINES..... Mathématiques
A.GIRARDIE..... Biologie animale
F.BECKER..... Physique mathématique
J.DEHAND..... Chimie minérale
Cl.GODBILLON..... Mathématiques
M.KAROUBI..... Mathématiques
A.MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maître de conférence Associé :

V.AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0004

A ma femme

En témoignage de toute
mon affection

A mes parents

A mes beaux-parents

Aux docteurs

Marius et Marguerite CHARTIER

A Monsieur le Professeur J.P. BRENET
auquel nous sommes heureux d'exprimer ici
notre reconnaissance pour toute la sollicitude
qu'il nous a toujours témoignée en dirigeant
ce travail et en guidant nos recherches.

Nous adressons nos remerciements les plus respectueux à Messieurs les Professeurs J. BYE et R. WEISS qui ont bien voulu juger cette thèse.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Dr. P. RUETSCHI des conseils qu'il a bien voulu nous donner pour l'interprétation de la dernière partie de ce travail.

Que mes camarades de laboratoire soient également remerciés pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Nous remercions également Messieurs J. MAIRE et S. WECHSLER, Collaborateurs Techniques, dont la bonne volonté a été si souvent mise à contribution.

Nous remercions également Madame M. FELLERATH d'avoir bien voulu se charger de taper cette thèse.

INTRODUCTION

La présente étude, qui est une contribution à la connaissance thermodynamique de quelques composés du plomb et de l'oxygène à l'état solide ou à l'état dissous, a été effectuée entièrement en milieu alcalin. En effet, mise à part la variété α-PbO_2, découverte en 1950, et qui, comme la variété β-PbO_2, est stable en milieu acide, (si toutefois on fait abstraction de la lente oxydation de l'eau par ces oxydes qui est cause du phénomène bien connu d'auto-décharge de l'accumulateur au plomb), le manque de connaissances affecte essentiellement les composés du plomb et de l'oxygène qui sont stables en milieu alcalin.

La première partie de ce travail (chapitres I à III) est consacrée à l'étude de la thermodynamique électrochimique de la variété α-PbO_2 ainsi qu'à celle des oxydes intermédiaires issus de la décomposition thermique de β-PbO_2. Les solubilités de ces composés en milieu alcalin pouvant être déduites théoriquement de cette étude, nous avons entrepris de la confirmer expérimentalement (chapitre V). Auparavant nous avons naturellement été conduits à mettre au point le dosage qualitatif et quantitatif des mélanges d'ions métaplombate $PbO_3^{=}$ et hydrogénoplombite $HPbO_2^{-}$. Cette étude nous a également permis de caractériser la cinétique de réduction de l'ion métaplombate en ion hydrogénoplombite, cinétique qui est très lente, (chapitre IV). Enfin, dans une dernière partie, nous amorçons l'étude de la cinétique électrochimique de la réduction cathodique de α-PbO_2 et de β-PbO_2, mettant en évidence le comportement très différent de la première variété vis-à-vis de la seconde dans ces milieux.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE PLOMB ET LES OXYDES DE PLOMB

I) Etats ionisés et oxydes de plomb

Le plomb occupe la 82ème case du tableau périodique. Il se classe avec le carbone, le silicium, le germanium et l'étain dans le groupe IV B. Il a la configuration électronique suivante :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$$

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les degrés de valence +2 et +4. Ces états correspondent au dépeuplement des sous couches 6s et 6p respectivement. La valence +1, quelquefois signalée à propos d'un sous oxyde Pb_2O, et de ses dérivés, sous halogénures ou sous sulfates n'a jamais été confirmée. La décomposition spontanée de ces composés en plomb métallique et en oxydes ou sels de plomb divalent incline à penser que l'on est en présence de mélanges.

Les 4 électrons de la couche externe sont donc des électrons de valence. Les ions Pb^{2+} et Pb^{4+} résultent des réactions d'ionisation :

$$Pb^{\circ} \longrightarrow Pb^{2+} + 2e$$

$$Pb^{\circ} \longrightarrow Pb^{4+} + 2e$$

Les ions plombeux Pb^{2+} sont beaucoup plus stables que les ions plombiques Pb^{4+}. On rencontre ces derniers dans certains sels comme l'acétate de plomb tétravalent $(CH_3COO)_4Pb$, et dans certains halogénures, où ils sont très instables.

Par contre, outre les composés organo-métalliques comme $Pb(C_2H_5)_4$, ou des composés complexes tels $PbCl_6K_2$, les ions Pb^{4+} se rencontrent dans les oxydes de plomb dans lesquels la valence du plomb semble supérieure à +2, c'est-à-dire tous les oxydes autres que le protoxyde PbO.

Les oxydes sur lesquels s'accorde la littérature sont ceux qui correspondent aux formules stoechiométriques : PbO_2, Pb_3O_4 et PbO.

En outre de nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes, dans lesquels le degré d'oxydation moyen du plomb se trouve compris entre +8/3 (ou +2,67) comme dans Pb_3O_4, et +4 comme dans PbO_2. Les résultats sont encore divergents, et l'accord ne se fait pas sur le nombre et la nature de ces oxydes.

La première partie du présent travail est une contribution à la connaissance de ces oxydes dits "intermédiaires" (sous entendu entre Pb_3O_4 et PbO_2), dont l'étude thermodynamique par des méthodes électrochimiques n'a jamais été abordée.

Les oxydes intermédiaires ou métaplombates non stoechiométriques peuvent, du moins formellement, être considérés comme des combinaisons entre les deux formes d'oxydes PbO et PbO_2. Leur formule pourrait s'écrire, en notation dualistique PbO_2,nPbO. Il est donc logique d'étudier tout d'abord, et dans l'ordre :

1°) Le bioxyde de plomb PbO_2

2°) Le protoxyde PbO

3°) L'orthoplombate de plomb Pb_3O_4

4°) Les oxydes intermédiaires PbO_{1+x}

Dans cette introduction nous nous sommes volontairement limités aux rappels des propriétés physiques et chimiques dont la connaissance est indispensable à la compréhension des chapitres suivants. Toutefois le paragraphe relatif aux oxydes intermédiaires a été davantage développé, puisque, moins bien connus que les oxydes stoechiométriques, ils sont au centre de notre étude.

Les propriétés thermodynamiques et électrochimiques ont été volontairement omises: elles feront l'objet d'un examen critique détaillé au cours des chapitres suivants.

1) Le bioxyde de plomb, PbO_2, ou oxyde puce

La variété naturelle est rare. C'est la "plattnérite", quadratique, isomorphe du rutile, TiO_2, et du bioxyde de manganèse, β-MnO_2. On obtient le bioxyde de plomb essentiellement sous cette forme cristalline lorsqu'on le prépare par dismutation acide de Pb_3O_4 ou par électrolyse des solutions de sels de Pb(II) à des pH neutres ou acides.

A côté de cette variété on a récemment découvert qu'il existait une variété orthorhombique, α-PbO_2. Th. KATZ (1) et J.D. KONDRACHOV, A.J. ZASLAVSCI et S.S. TOLKATCHEV (2) l'ont simultanément mise en évidence, le premier en dismutant par l'acide acétique les oxydes intermédiaires, les seconds en électrolysant une solution alcaline de sels de Pb(II).

α-PbO_2 serait la variété stable à basse température (3) alors que β-PbO_2 serait stable à température élevée. Cette variété commence à se décomposer à une température supérieure, comme on peut le constater sur la figure 1.

Ces thermogrammes ont été obtenus à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud, avec des prises d'essais de 200 mg. La vitesse de chauffe était de 150°C/heure et une atmosphère d'azote était maintenue pendant toute l'expérience dans le tube laboratoire. La variété β-PbO_2 commence à se décomposer à 380°C (point B). Elle perd de l'oxygène pour donner la phase limite supérieure des métaplombates, qui est obtenue pure au point C, avec la composition $PbO_{1,57}$, qui se situe à 475°C. De C à D, (525°C), s'étend le domaine des métaplombates non stoechiométriques, (voir paragraphe I-4). De D à E (610°C) la composition reste constante, et correspond à celle du minium Pb_3O_4, ou $PbO_{1,33}$. A partir de 610°C ce dernier oxyde se décompose à son tour en protoxyde PbO, qui commence à fondre vers 880°C.

La variété α-PbO_2 commence à se décomposer à 265°C, soit à une température de 115°C inférieure à celle du début de décomposition de β-PbO_2. On constate en outre l'absence de palier dû au minium. Ces observations sont en bon accord avec celles d'autres auteurs (4),(5). Nous retrouverons cette dualité de comportement à propos de la réduction cathodique de ces deux variétés de bioxydes (voir chapitre VI)

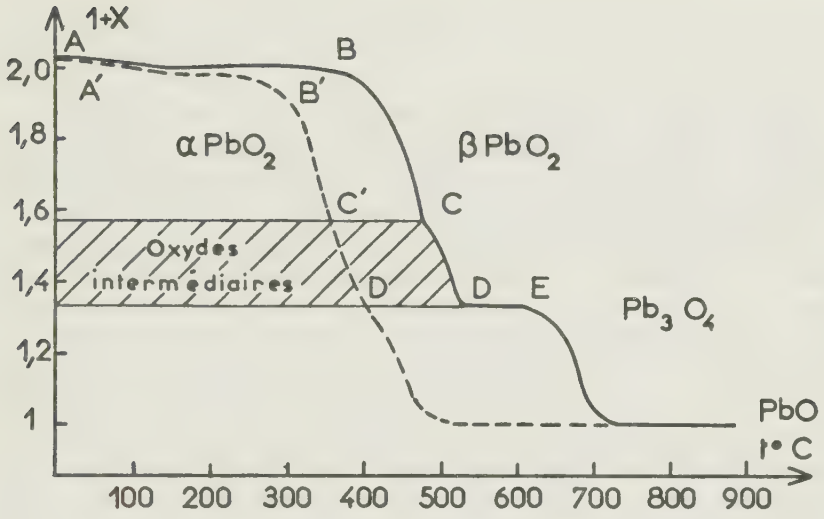


Fig1. Thermogrammes

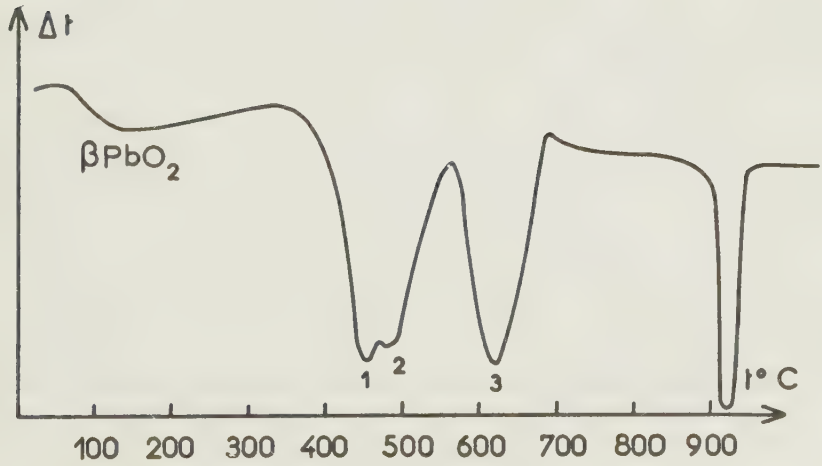


Fig2. Analyse thermique différentielle

en milieu alcalin: la variété α-PbO_2 est également moins stable que la variété β-PbO_2.

Ni l'une ni l'autre de ces deux variétés ne sont obtenues stoechiométriques. Leur domaine d'homogénéité est controversé. En général la variété β-PbO_2 a une composition voisine de $PbO_{1,96}$ et la variété α-PbO_2 a une composition voisine $PbO_{1,87}$ (1) (5). De plus elles retiennent toujours un peu d'eau, en quantité variable d'une préparation à l'autre. Th. KATZ (1) en faisant l'étude cristallographique de la variété β-PbO_2 donne $PbO_{1,87}$, comme limite inférieure du domaine d'homogénéité de cette phase. Cette valeur est contestée par G. BUTLER et J.L. COPP (6) qui donnent $PbO_{1,95}$. A l'aide d'une méthode électrochimique qui sera décrite et discutée au chapitre II, paragraphe III, nous sommes amenés à n'accorder aucun domaine d'homogénéité appréciable à la variété β-PbO_2, qui présenterait la même particularité de comportement que la variété α-PbO_2. En effet J.S. ANDERSONS et M. STERNS (7) constatent qu'il n'est pas possible d'éliminer plus du tiers de l'eau contenue dans l'oxyde sans détruire le réseau α-PbO_2.

Les propriétés thermodynamiques et électrochimiques, qui nous intéressent plus particulièrement dans cette étude, seront étudiées en détail, dans les chapitres suivants. Nous nous contenterons de signaler seulement, du point de vue du comportement en solution aqueuse des bioxydes de plomb, les équilibres de solubilités :

en milieu acide :

$$PbO_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2H_2O$$

en milieu alcalin :

$$PbO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons PbO_3^{=} + H_2O$$

2) Le protoxyde, PbO

Il existe sous deux formes polymorphes: la litharge rouge, ou α-PbO, orthorhombique, stable à haute température, et la litharge jaune, ou β-PbO, quadratique, stable à basse température. On désigne par massicot la poudre jaune pâle, amorphe, obtenue par oxydation des bains de plomb fondu. Il réagit toujours plus vite que les litharges, et à plus basses températures.

PbO présente un caractère amphotère plus marqué que le bioxyde en donnant lieu aux équilibres de solubilités :

en milieu neutre et acide :

$$PbO + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + Pb^{++}$$

en milieu alcalin :

$$PbO + OH^- \rightleftarrows HPbO_2^-$$

3) L'orthoplombate de plomb, Pb_3O_4

L'orthoplombate de plomb, ou minium, est un véritable composé défini, de couleur rouge. Il ne peut subir que de très faibles écarts stoechiométriques entre les compositions $PbO_{1,33}$ et $PbO_{1,31}$ (1). Ces faibles variations entraînant une légère déformation du réseau quadratique, qui devient orthorhombique, pseudo-cubique.

Il est obtenu, par oxydation du plomb, à l'air, dès la température de fusion. Il contient généralement du protoxyde PbO en quantité non négligeable, et il faut prendre certaines précautions pour le purifier correctement, (chapitre II, paragraphe IV). Il est décomposé par la chaleur en protoxyde de plomb et en oxygène selon la réaction :

$$2\ Pb_3O_4 \longrightarrow 6\ PbO + O_2.$$

En milieu acide il se dismute pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb divalent. Par exemple avec l'acide nitrique, on a la

réaction :

$$Pb_3O_4 + 4H^+ + 4NO_3^- \longrightarrow PbO_2 + 2Pb^{++} + 4NO_3^- + 2H_2O.$$

L. SEIGNEURIN et J. BRENET (8) (9) ont pu montrer que suivant la concentration de l'acide nitrique on obtient un mélange en proportions variables des deux variétés β-PbO_2 et α-PbO_2. Le pourcentage de β-PbO_2, qui est voisin de 100 à des concentrations inférieures à 5% ou supérieures à 40% en acide nitrique, passe par un minimum qui est de 25, pour une concentration de 35% de l'acide. Il semble qu'on ne puisse pas obtenir β-PbO_2 totalement exempt de α-PbO_2, même par oxydation anodique de solutions de sels de plomb divalent, comme l'ont également montré L. SEIGNEURIN et J. BRENET.

Il est important de souligner ce fait, car nous verrons dans la dernière partie de ce travail qu'il est possible d'attribuer à la présence de traces de α-PbO_2 certaines anomalies constatées au cours de la réduction cathodique de la variété β-PbO_2 en milieu alcalin, (chapitre VI), contrairement à certaines interprétations antérieures, (10).

Enfin le minium est susceptible de se dissoudre, en milieu alcalin, et de donner lieu à l'équilibre chimique théorique :

$$Pb_3O_4 + 4OH^- \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 2HPbO_2^- + H_2O$$

La solubilité du minium, comme celle de PbO_2 et des oxydes intermédiaires, a été étudiée en milieu NaOH (11), au cours de cette étude. La discussion des données thermodynamiques et la comparaison des prévisions de la théorie avec les résultats expérimentaux sont données au chapitre V, paragraphe II.

N.B. Par la suite, afin d'assurer une homogénéité d'écriture de tous les oxydes de plomb, nous désignerons l'orthoplombate de plomb par la formule $PbO_{1,33}$ (minium). Les grandeurs thermodynamiques seront de même systématiquement rapportées à l'atome-gramme de plomb.

4) Les oxydes intermédiaires, PbO_{1+x}, $(0,33 < x \leqslant 0,57)$

Dès la fin du siècle dernier différents chercheurs (12) (13) (14) signalent l'existence de modifications d'oxydes de plomb dont la composition ne répond pas à celle des oxydes stoechiométriques connus. Par la suite les recherches ont porté sur le nombre et la nature de ces oxydes intermédiaires, obtenus soit par des méthodes de préparation par voie humide, soit par la décomposition ou l'oxydation d'oxydes et de composés convenablement choisis.

a) Méthodes de préparation par voie humide

V. ZOTIER (15) prétend former le composé $3PbO, 2PbO_2, 3H_2O$, soit $PbO_{1,40}, 3H_2O$, par action de l'eau oxygénée sur une solution de plombite alcalin. G. GRUBE (16) prépare, en mélangeant des solutions de plombites et de plombates (électrolytiques) le composé $Pb_2O_3, 3H_2O$, soit $PbO_{1,5}, 3H_2O$. La concentration en soude doit être inférieure à 4,9 mole l^{-1} sinon il se forme également le minium Pb_3O_4. S.GLASSTONE (17) parvient au même oxyde en oxydant par l'eau de brome une solution alcaline saturée par le monoxyde PbO. Enfin F. JIRSA (18) dépose un composé jaune floculent, de formule Pb_2O_3, sur des électrodes de palladium, en électrolysant, en courant alternatif, des solutions de plombites de potassium. La nature de l'oxyde formé dépendrait de celle de l'anode et l'oxydation ne se produit pas avec des électrodes de Pb, Bi, Co, Tl et C.

Il convient de remarquer que ces travaux ont été menés sans le bénéfice de l'analyse par les rayons X, si bien que leurs auteurs étaient dans l'impossibilité de distinguer entre des phases pures et des mélanges, d'autant plus que l'extrême finesse des grains d'oxydes de plomb rend difficile, dans la plupart des cas, toutes différenciations visuelles.

Plus récemment G.L. CLARCK, N.C. SCHIELTZ et T.T. QUIRKE (19) obtiennent des cristaux noirs de composition Pb_2O_3 en décomposant PbO_2 sous pression, dans une bombe hydrothermale, en présence de soude et d'eau, entre 260°C et 275°C. La pression de décomposition n'est pas connue, mais pour W.B. WHITE et R. ROY (20), Pb_2O_3 serait effectivement une forme stable au-dessus de 1000 atmosphères d'oxygène. Au-dessous

il se décompose en Pb_3O_4 ou s'oxyde en un oxyde de formule $Pb_{12}O_{19}$ ($PbO_{1,58}$) suivant la température. S.T. GROSS (21) et A. BYSTROM (22) en déterminent partiellement la structure.

Nous avons nous mêmes préparé et étudié (80) un composé d'oxydation obtenu par oxydation électrochimique d'une solution de plombite alcalin. Ce composé s'apparente à celui obtenu par F. JIRSA (18), (voir ci-dessus). L'étude aux rayons X montre qu'il est complètement amorphe et il ne cristallise qu'après avoir perdu son eau d'hydratation. Cet exemple montre que les oxydes intermédiaires obtenus par voie humide ne peuvent vraisemblablement pas être assimilés à ceux que l'on obtient par voie sèche, au point de vue de leurs propriétés thermodynamiques et électrochimiques, exception faite cependant de ceux obtenus par les méthodes hydrothermales (voir plus haut), (19) (20) (23), qui utilisent la vapeur d'eau sèche.

b) Méthodes de préparations par voie sèche

Alors que les préparations par voie humide semblent abandonnées depuis quelques années, la plupart des travaux récents s'attachent à reconnaître ces oxydes soit dans les produits issus de la décomposition thermique de β-PbO_2, soit dans les produits d'oxydation du protoxyde PbO. Citons cependant pour mémoire les expériences de F. FISCHER et H. PLOETZE (24) qui admettent la formation d'un oxyde Pb_5O_8 ou $PbO_{1,60}$ au cours de la décomposition du bioxyde, de M. LEBLANC et E. EBERIUS (25) qui admettent un large domaine d'homogénéité PbO_{1+x}, x pouvant varier depuis 0,13 jusqu'à 0,66. E. RENCKER (26) considère que dans cette région on a en réalité un mélange de deux composés définis, Pb_3O_4 et Pb_2O_3. G.L. CLARCK et R. ROWAN (27) partagent l'opinion de E. RENCKER, mais pour eux les deux composés sont Pb_5O_8 et une phase non stoechiométrique β-PbO_x; pour A. BYSTROM (28) il s'agit de deux phases α-PbO_x et β-PbO_x, dont les domaines d'homogénéité s'étendent entre $PbO_{1,66}$ et $PbO_{1,50}$ pour α-PbO_x, et entre $PbO_{1,47}$ et $Pb_{1,51}$ pour β-PbO_x (*).

(*) Dans le présent travail les oxydes intermédiaires sont représentés par la formule PbO_{1+x} pour des raisons de commodité d'écriture des réactions d'oxydo-réduction; néanmoins dans cette mise au point bibliographique les formules sont écrites sous la forme employée par les auteurs cités, en général PbO_x.

P. LAFFITTE et C.B. HOLTERMANN (29) (30) considèrent un domaine de solutions solides entre PbO et le composé défini Pb_7O_{11} ($PbO_{1,57}$). Ils mettent en évidence ce composé, aussi bien par oxydation de PbO sous pression élevée qu'au cours de la décomposition, sous pression également, de PbO_2.

Des travaux plus récents confirment la présence de deux phases distinctes entre Pb_3O_4 et PbO_2. G. BUTLER et J.L. COPP (6) montrent qu'au cours de la décomposition de β-PbO_2 à l'air, il se forme deux phases, α-PbO_x et β-PbO_x, de compositions voisines de Pb_7O_{11} et de Pb_2O_3 respectivement. Les structures cristallines de ces deux oxydes sont très semblables, ce qui expliquerait que de nombreux auteurs n'aient trouvé qu'un seul oxyde intermédiaire.

Th. KATZ (1), en partie confirmé ensuite par J.S. ANDERSONS et M. STERNS (7), met en évidence que, du moins à des pressions d'oxygène voisines de la pression atmosphérique, le système plomb-oxygène prend deux aspects distincts, suivant qu'on prépare les différentes phases à partir des oxydes supérieurs ou à partir des oxydes inférieurs, ce qui expliquerait les contradictions résultant des travaux antérieurs.

Pour Th. KATZ (1) la décomposition de β-PbO_2 passe par deux domaines étroits de solutions solides désordonnées, s'étendant, l'un entre les compositions $x = 0,57$ et $x = 0,55$, l'autre entre $x = 0,41$ et $x = 0,33$. Au contraire on a un large domaine de solutions solides désordonnées, toutes orthorhombiques, pseudo-cubiques, entre $x = 0,33$ et $x = 0,57$, lorsqu'on décompose le carbonate ou l'oxalate de plomb sous atmosphère d'oxygène saturée de vapeur d'eau. Ces solutions solides pourraient s'ordonner autour de la composition $PbO_{1,5}$ sans que toutefois on puisse parler d'un oxyde stoechiométrique, de formule Pb_2O_3. De plus aucune composition du domaine étudié ne se singularise comme celle d'un véritable composé défini, pouvant servir de base à la formation des solutions solides.

J.S. ANDERSONS et M. STERNS (7) admettent cependant que les compositions $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,41}$ dérivent de véritables composés définis, $Pb_{12}O_{19}$ et $Pb_{12}O_{17}$, mais ne leurs reconnaissent pas de variations de composition décelables. En outre ces auteurs présentent un mécanisme d'oxydation topochimique du protoxyde de plomb PbO quadratique pour

expliquer la formation des solutions solides pseudo-cubiques.

Parmi les résultats précédemment énumérés, ceux qui portent sur la décomposition thermique du bioxyde de plomb concernent uniquement la variété β-PbO_2 quadratique. Pour Th. KATZ (1) la décomposition thermique de α-PbO_2 conduit au même domaine d'homogénéité $PbO_{1,57}$-$PbO_{1,33}$ que dans le cas de l'oxydation de PbO, mais les déformations du réseau sont tout à fait différentes, R. WEISS et R. FAIVRE (4b) (31), R. WEISS (5).

R.T. ANGSTADT, C.J. VENUTO et P. RÜETSCHI (32) ont récemment distingué entre les phases issues de la variété α-PbO_2 et celles issues de la variété β-PbO_2, en les nommant respectivement α-PbO_x et β-PbO_x, ce qui ne contribue pas à simplifier la nomenclature.

Seule une méthode très élaborée (1) d'analyse cristallographique par les rayons X peut prétendre distinguer entre les différentes phases du système plomb-oxygène comprises entre $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$. La méthode qui fait l'objet du chapitre II, paragraphe IV, de cette étude n'est pas assez sensible pour apporter une contribution aussi importante que l'analyse cristallographique aux variations de structure de ces phases. Elle a cependant l'intérêt de conduire aux grandeurs thermodynamiques qui font totalement défaut à leur sujet.

L'analyse thermique différentielle met particulièrement bien en évidence, de façon globale, l'existence des oxydes intermédiaires. La figure 2 représente l'enregistrement obtenu à l'aide de l'analyseur thermique différentiel NETZCH. La prise d'essai était de 1 g de β-PbO_2 et la vitesse de chauffe de 10°C par minute. L'abcisse représente la température de l'alumine inerte, et l'ordonnée est proportionnelle à la différence entre la température de l'oxyde et celle de l'alumine au même instant. Un pic dirigé vers le bas indique qu'une transition endothermique a lieu dans l'oxyde. On observe 3 pics entre 300°C et 700°C, qui correspondent aux transitions :

pic 1 $\quad \beta\text{-}PbO_2 \longrightarrow PbO_{1+x}$

pic 2 $\quad PbO_{1+x} \longrightarrow PbO_{1,33}$

pic 3 $\quad PbO_{1,33} \longrightarrow PbO$

Avant 300°C, le départ de l'eau d'hydratation se traduit par un pic endothermique très aplati, et vers 880°C la fusion du PbO formé donne au contraire un pic très marqué.

On remarque que les deux premières transitions se produisent dans un intervalle étroit de température, les oxydes intermédiaires étant aisément transformés en Pb_3O_4. Ceci est à rapprocher du fait qu'ils ne donnent pas de palier à poids constant sur les courbes de décompositions thermogravimétriques même à vitesse de chauffe lente. Mais ces paliers apparaissent si la décomposition est conduite sous une pression d'oxygène élevée (par exemple 2280 mm, (32)).

Le tableau I rassemble les différents composés qui ont été avancés pour décrire les oxydes intermédiaires du plomb.

	Phases	Domaine d'homogénéité	Références
Phases supérieures	Pb_5O_8	stoechiométrique	(23)(26)
	$Pb_{12}O_{19}$	"	(19)(22)
	Pb_7O_{11}	1,00 - 1,57	(28)(29)
	Pb_2O_3	stoechiométrique	(25)
	α-PbO_x	1,66 - 1,50	(21)
	α-PbO_x	≈ 1,60	(6)
	α-PbO_x	1,57 - 1,55	(1)(4)(5)(30)(31)
Phases inférieures	$Pb_{12}O_{17}$	stoechiométrique	(19)
	β-PbO_x	1,47 - 1,50	(21)
	β-PbO_x	≈ 1,40	(6)
	β-PbO_x	1,41 - 1,33	(1)(4)(5)(30)(31)

TABLEAU I

II. Données cristallographiques

Les références citées en regard des valeurs numériques des paramètres cristallins ne sont pas exhaustives. Elles ont été volontairement limitées à celles déjà citées dans le paragraphe précédent. La référence dont on cite les valeurs numériques est celle qui est soulignée.

β-PbO_2, quadratique :	a = 4,955 Å c = 3,383 Å	(1) (28)
α-PbO_2, orthorhombique:	a = 4,977 Å b = 5,948 Å c = 5,444 Å	(5)
α-PbO_x, $Pb_{12}O_{19}$, monoclinique :	a = 7,72 Å b = 10,81 Å c = 11,48 Å β = 88°,68	(28) (20) (32)
Pb_2O_3, monoclinique :	a = 7,006 Å b = 5,632 Å c = 3,909 Å β = 82°19'	(20) (22)
β-PbO_x, $Pb_{12}O_{17}$, orthorhombique :	a = 7,78 Å b = 10,98 Å c = 15,28 Å	(28) (32)
Pb_3O_4, quadratique :	a = 8,788 Å c = 6,551 Å	(28) (32)
β-PbO, orthorhombique:	a = 5,476 Å b = 4,743 Å c = 5,876 Å	(22 bis)
α-PbO, quadratique :	a = 3,972 Å c = 5,023 Å	(28)

III. Données électriques

Le frittage des oxydes de plomb est impossible, sauf pour le protoxyde PbO qui fond sans se décomposer. Les mesures de résistivité sont par conséquent peu abondantes, les rares auteurs (33) qui ont prétendu avoir obtenu un monocristal de bioxyde n'ayant pas, à notre connaissance, effectué de mesures électriques. Les mesures ont été faites ordinairement sur des poudres comprimées, (34) (35). G. STREINTZ et B. NEUMANN (36) attribuent au bioxyde de β-PbO_2 une résistivité de $0,9.10^{-4}$ Ωcm à 20°C. A. KITTEL (43) donne une valeur tout à fait comparable, $1,18.10^{-4}$ Ω cm, ainsi que U.B. THOMAS (34), qui mesure des résistivités comprises entre $0,94.10^{-4}$ et $4,05.10^{-4}$ Ωcm.

Ces mesures concordent pour attribuer au bioxyde une conductivité élevée de type métallique, les porteurs de charge étant les électrons. Le coefficient de température est négatif.

W.B. WHITE et R. ROY (20) obtiennent des valeurs de résistivités pour tous les oxydes de plomb, sauf pour la phase limite inférieure des oxydes intermédiaires, en mesurant la résistivité de pastilles d'oxydes (obtenues par compression entre 20.000 et 40.000 atmosphères) entre deux anneaux de nickel. Les valeurs obtenues sont entachées d'erreurs dues aux résistances de surface et de contact, la matière n'étant amenée qu'à 5% de sa densité théorique.

Le tableau II donne la résistivité des différents oxydes de plomb d'après ces auteurs. Il est à remarquer que contrairement à d'autres systèmes d'oxydes (Fe, par exemple) les oxydes supérieurs sont semi-conducteurs et les oxydes inférieurs sont isolants. Nous verrons que la résistivité élevée des oxydes autres que PbO_2 limite leur emploi dans la constitution d'électrodes à oxydes, les échanges électroniques ne pouvant être réalisés à leur interface avec l'électrolyte. C'est pour la même raison que les tentatives de dépôt anodique de ces oxydes sont vouées à l'échec.

Composé	Résistivité Ωcm	Référence
β-PbO_2	$0,9\ 10^{-4}$ à 4.10^{-4}	(34)(36)(43)
α-PbO_2	non mesurée	
$Pb_{12}O_{19}$(ou $PbO_{1,58}$)	$4,4.10^{4}$ à $9,6.10^{4}$	(20)
Pb_2O_3(ou $PbO_{1,50}$)*	$1,7.10^{12}$	(20)
$Pb_{12}O_{17}$(ou $PbO_{1,42}$)	non mesurée	(20)
Pb_3O_4 (ou $PbO_{1,33}$)	$9,6.10^{11}$	(20)
PbO massicot	8.10^{13}	(20)
PbO litharge	-	(20)

* Il s'agit de la phase stable à pression d'oxygène élevée

TABLEAU II

IV. Formalisme et dosage des oxydes de plomb issus de la décomposition du bioxyde β-PbO_2

1) Formalisme

Avant de décrire les méthodes de détermination du degré d'oxydation du plomb dans les oxydes de plomb, il convient d'examiner la formule chimique qu'il faut attribuer au bioxyde.

De nombreux auteurs, (1) (5) (20) (30), ont montré que le taux de plomb quadrivalent déterminé chimiquement était équivalent à 1,94 à 1,98 atome d'oxygène seulement, ce qui conduit à écrire des formules depuis $PbO_{1,94}$ jusqu'à $PbO_{1,98}$. D'autre part le dosage thermogravimétrique donne en général $PbO_{2,00}$ à $PbO_{2,06}$, formules apparentes.

La différence peut être attribuée à la présence d'eau retenue dans le réseau de l'oxyde, et fortement liée. Un certain nombre d'ions O^{2-} peuvent être remplacés par des groupements OH^- (ou OH + électron libre, ce qui expliquerait la conductibilité de l'oxyde), la neutralité électrique étant maintenue par la substitution simultanée d'un cathion Pb^{4+} par un cathion Pb^{2+} :

$$Pb^{4+} + 2O^{2-} \longrightarrow Pb^{2+} + 2OH^-$$
$$\text{ou } Pb^{2+} + O^{=} + H_2O$$

La variation de masse qu'entraîne cette substitution, qui ne concerne en moyenne que 0,12 atome d'oxygène par molécule de PbO_2, est très faible (0,5%), eu égard à la masse atomique élevée de l'atome de plomb. La précision des dosages étant de cet ordre, on pourra raisonner sans commettre d'erreur significative en faisant abstraction de la présence des protons liés aux oxygènes.

Soit x_o le degré d'oxydation initial d'un bioxyde. Il représente la fraction des atomes de plomb qui sont à l'état d'ionisation 4+. Nous proposons de représenter les bioxydes par une formule idéale du type $Pb^{4+}_{x_o}\ Pb^{2+}_{1-x_o}\ O^{2-}_{2x_o}\ (OH^-)_{2-2x_o}$, dont une forme équivalente plus facile à manipuler est : PbO_{1+x_o}, $(1-x_o)H_2O$. C'est cette seconde forme que nous utiliserons par la suite puisque la décomposition thermique du bioxyde ne se manifeste que par un départ de vapeur

d'eau et d'oxygène du point de vue des corps volatils formés. Elle n'exclut pas la présence effective d'ions OH^- ou même de protons dans le réseau.

On relève dans la littérature les compositions $PbO_{1,983}$, $0,028H_2O$-$PbO_{1,937}$, $0,133H_2O$-$PbO_{1,976}$, $0,123H_2O$ (7)-$PbO_{1,973}$, $0,040H_2O$ (6) et $PbO_{1,99}$, $0,03H_2O$ (57). L'écart à la formule modèle peut être attribué à un léger excès d'eau sous forme d'eau d'hydratation. Comme nous le verrons plus loin l'oxyde étudié dans ce travail a pour composition $PbO_{1,958}$, $0,058H_2O$, non étuvé, bien que conservé au dessicateur, mais a pour composition $PbO_{1,958}$, $0,042H_2O$ après avoir été étuvé à 140°C plusieurs heures.

La formule proposée est un cas particulier de la formule générale suggérée par L. BALEWSKI, J. BRENET, G. COEFFIER et P. LANÇON (41) à partir de leurs études sur les bioxydes de manganèse pour représenter les oxydes métalliques hydroxylés :

$$MeO_{n-z}(OH)_{2z} \text{ , avec } \quad z < n$$

En effet on retrouve la formule que nous proposons en écrivant la condition particulière, suggérée par l'expérience, $n + z = 2$ et en effectuant les transformations de variables $n = 1 + x$ et $z = 1 - x$.

La décomposition thermique de l'oxyde ainsi formulé se déroule en deux étapes successives :

a) départ d'eau : soit $1-\varepsilon$ le nombre de moles H_2O produites à partir d'une mole d'oxyde selon la réaction de décomposition :

$$Pb^{4+}_{x_o}Pb^{2+}_{1-x_o}O^{2-}_{1+x_o},(1-x_o)H_2O \longrightarrow Pb^{4+}_{x_o}Pb^{2+}_{1-x_o}O^{2-}_{1+x_o}, \left[(1-x_o)-(1-\varepsilon)\right]H_2O+(1-\varepsilon)H_2O \qquad (1)$$

tant que $0 < 1-\varepsilon < 1-x_o$ (ou $1 > \varepsilon > x_o$). Lorsque toute l'eau de constitution est dégagée, c'est-à-dire lorsque $1-\varepsilon = 1-x_o$ (ou $\varepsilon = x_o$), le second membre de la réaction est alors :

$$\longrightarrow Pb^{4+}_{x_o}Pb^{2+}_{1-x_o}O^{2-}_{1+x_o} + (1-x_o)\,H_2O \qquad (2)$$

Le résidu solide est l'oxyde anhydre de formule globale PbO_{1+x_o}.

b) départ d'oxygène : soit $\frac{\Delta x}{2}$ le nombre de moles d'oxygène produites à partir de l'oxyde anhydre PbO_{1+x_o}, la seconde étape se déroule suivant la réaction :

$$Pb^{4+}_{x_o} Pb^{2+}_{1-x_o} O^{2-}_{1+x_o} \longrightarrow Pb^{4+}_{x_o-\Delta x} Pb^{2+}_{1-x_o+\Delta x} O^{2-}_{1+x_o-\Delta x} + \frac{\Delta x}{2}\ O_2 \quad (3)$$

Le résidu solide au cours de la seconde étape a pour formule

$$Pb^{4+}_{x} Pb^{2+}_{1-x} O^{2-}_{1+x} \quad \text{(soit } PbO_{1+x}\text{), en posant } x_o - \Delta x = x. \quad (4)$$

Le degré d'oxydation demeure inchangé au cours de la première étape (départ d'eau). Ensuite il variera en fonction de $\frac{\Delta x}{2}$. D'autre part aucune hypothèse n'est faite sur la structure des phases issues de la décomposition du bioxyde : en particulier les dosages chimiques et thermogravimétriques donneront respectivement les valeurs moyennes de x_o (ou x) et de $X \simeq 1+\varepsilon$ (en formulant PbO_{1+X} l'oxyde partiellement décomposé pouvant contenir encore de l'eau), que la décomposition soit monophasée ou polyphasée.

L'analyse chimique ayant l'inconvénient de détruire un échantillon d'oxyde, nous avons apporté un soin tout particulier à la confronter avec l'analyse thermogravimétrique, qui pouvait être effectuée sans destruction de l'échantillon, à l'issue même de sa préparation.

2) Dosage chimique (PbO_{1+x})

De nombreuses méthodes ont été proposées pour effectuer le dosage chimique des oxydes de plomb, (37) (38) (39) (40). La plus précise est la méthode de dosage chlorométrique de R. BUNSEN décrite par M. LEBLANC et E. EBERIUS (38) et qui a été employée avec succès par d'autres auteurs, (1) (30). Elle permet de doser la quantité d'ions Pb^{4+} contenue dans une prise de m mg d'oxyde, en dosant le chlore libéré par la réaction globale :

$$PbO_{1+x} + 2(1+x)HCl \longrightarrow PbCl_2 + xCl_2 + (1+x)H_2O$$

qui revient à la réaction :

$$Pb^{4+}_{\text{dans } PbO_{1+x}} + 2Cl^- \longrightarrow Pb^{2+}_{\text{dans } PbCl_2} + Cl_2$$

En aucun cas elle ne peut permettre de déterminer la formule exacte de l'oxyde analysé, qui doit être connue par ailleurs, ou faire l'objet d'une hypothèse. On rencontre la même difficulté avec les oxydes de manganèse, par exemple, qui, comme les bioxydes de plomb, retiennent des molécules H_2O dans le réseau, sous forme de groupements hydroxyles OH (42).

Appareillage

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 3. Nous avons perfectionné la méthode en adaptant successivement une bobine chauffante (B) autour du tube laboratoire, un réfrigérant (C) et un fritté renversé de grande surface au fond du vase (D). On introduit une prise de 100 à 200 mg d'oxyde dans le tube laboratoire, puis on purge tout l'appareillage, vide et sec, en faisant débiter le gaz entraîneur (CO_2) par l'orifice(K). Puis par l'orifice du vase (D), destiné, en fin d'opération, à l'introduction de la pointe de burette (H), on introduit 1 à 2 g d'iodure de potassium IK sur lequel on verse 300 ml d'eau distillée et 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique concentré (d = 1,2) dilué une fois. Le débit de gaz et l'agitateur magnétique (F) assurent rapidement l'homogénéisation de la solution. Cette façon d'opérer évite le risque d'oxydation partielle par l'air d'une solution d'IK préalablement préparée. Puis, ayant refermé l'orifice d'entrée de la pointe de la burette on fait de même avec le deuxième vase (E) de sécurité et avec le témoin (G). Le tube laboratoire est chauffé, dès l'introduction de 20 à 30 ml de l'acide chlorhydrique concentré (d=1,2) contenu dans l'ampoule (A), à 80-90°C pendant une demi-heure. Puis on termine par une distillation pour entraîner complètement le chlore formé par la réaction entre l'oxyde et l'acide chlorhydrique. Le débit gazeux doit être lent, et le dosage peut facilement demander ½ heure à 1 heure. Le chlore oxyde quantitativement l'iodure selon la réaction :

$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + 2I$$

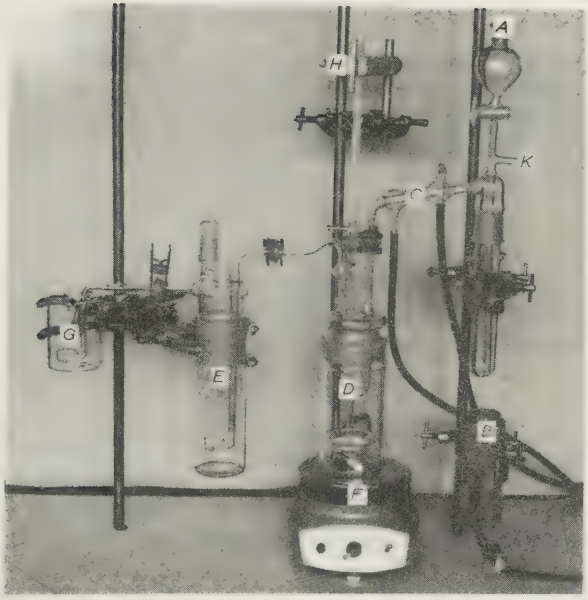


Fig3. Dosage chlorométrique: appareillage

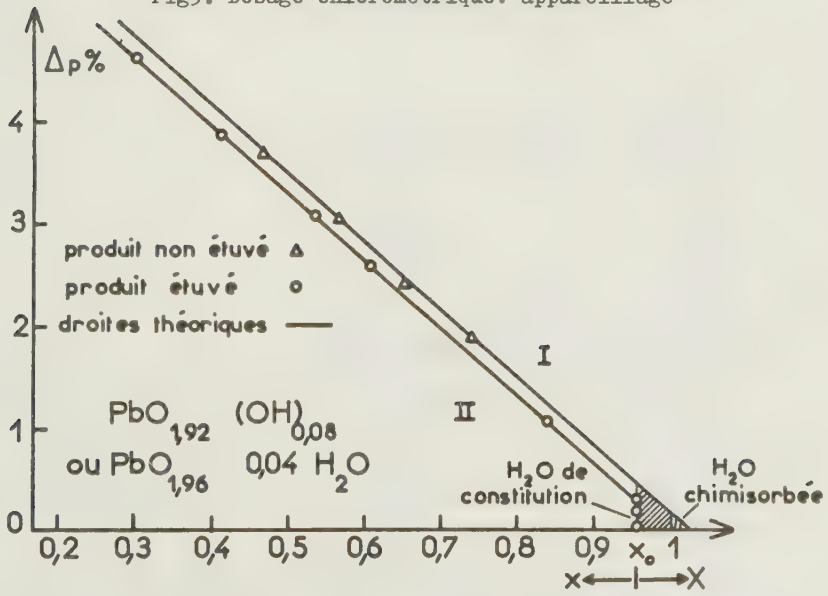


Fig4. Comparaison des dosages chimiques et thermogravimétriques

L'iodure libéré dans les vases (D) et (E) est ensuite titré par le thiosulfate, en présence d'amidon. Si la solution du vase de sécurité (E) jaunit légèrement en général, la solution du témoin (G) reste, quant à elle, incolore. L'iode est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate suivant la réaction bien connue :

$$2S_2O_3^{=} + 2I \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2I^-$$

Si v représente le nombre de millilitres de la solution titrée de thiosulfate de M moles par litre nécessaires pour neutraliser tout l'iode libéré à partir de m milligrammes d'oxyde, on calcule aisément :

$$x_o = \frac{\left[241,23 - (1-\varepsilon)18,02\right] Mv}{2m + 2,02\ Mv} = \text{constante} \qquad (5)$$

pour le bioxyde initial ou pour son produit de décomposition partielle par suite de départ d'eau uniquement (1ère étape). Si on exprime $(1-\varepsilon)$ en fonction de la perte de poids Δp, exprimée en %, il vient la formule équivalente :

$$x_o = \frac{241,23(100-\Delta p)Mv}{200m + 2,02Mv(100-\Delta p)} = \text{constante} \qquad (6)$$

indépendant de Δp.

Pour une décomposition plus poussée, (2ème étape), avec départ d'oxygène :

$$x = \frac{223,21Mv}{2m-16Mv}\ , \qquad (7)$$

qui est alors fonction de Δp.

3) Dosages thermogravimétriques (PbO_{1+X})

L'oxyde β-PbO_2 étudié était de qualité Merck, pour analyse, et conservé au dessicateur. A partir d'un thermogramme complet, (figure 1), et en prenant pour base le palier dû à PbO, parfaitement reproductible, on détermine, à partir de Δp total, mesuré à température ordinaire,

$$X = 2,02$$

soit $PbO_{2,02}$, formule apparente. Le produit préalablement étuvé à

140°C donne :

$$X = 1,00$$

soit $PbO_{2,00}$. Ce résultat semble justifier la formule - modèle proposée.

Il est facile de voir qu'une perte de poids de $\Delta p\%$ à partir du produit initial permet de calculer X par la relation :

$$X = -0,148 \ \Delta p + 1,016 \qquad (8)$$

s'il s'agit du produit non étuvé, et par la relation

$$X = -0,148 \ \Delta p + 1,000 \qquad (9)$$

s'il s'agit du produit étuvé.

4) Résultats expérimentaux :

Le tableau III donne les résultats des mesures effectuées sur des produits issus de la trempe du bioxyde β-PbO_2 Merck, p.a.

Produit étuvé à 140°C		
$\Delta p\%$	X thermograv. $\pm$ 0,01	x chimique $\pm$ 0,005
0,00	1,00	0,958
0,20	0,97	0,961
0,27	0,96	0,957
1,07	0,84	0,836
2,60	0,61	0,605
3,10	0,53	0,532
3,90	0,42	0,418
Produit non étuvé		
$\Delta p\%$	X thermograv. $\pm$ 0,01	x chimique $\pm$ 0,005
1,89	0,73	0,727
2,37	0,64	0,641
3,04	0,56	0,560
3,72	0,46	0,463

TABLEAU III

On voit que l'accord est particulièrement bon. La figure 4 représente la droite d'étalonnage déduite des mesures précédentes et qui nous a servi à déterminer la composition des échantillons d'oxydes partiellement décomposés étudiés au chapitre II. Le dosage chimique donne bien une valeur constante de x de $\Delta p\% = 0$ à $\Delta p\% = 0,27$, soit $x_o = 0,96$.

CHAPITRE II

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME PLOMB-OXYGENE

I. Introduction

Les oxydes intermédiaires du plomb, comme le minium, ne sont stables qu'en milieu alcalin concentré. En milieu acide ils se dismutent pour donner le sel de Pb(II) correspondant à l'acide employé et la variété α-PbO_2, dont c'est une méthode de préparation (5).

D'autre part, on constate expérimentalement que les électrodes du type $Pt/PbO_2/PbO_{1+x}/NaOH(c)//$ n'atteignent pas un potentiel thermodynamique d'équilibre lorsque la concentration c de la soude est inférieure à 0,5 mole l^{-1}. C'est la raison pour laquelle la plupart des mesures ont été effectuées en milieu NaOH 1M. Dans ces milieux la dissolution des oxydes de plomb n'est pas négligeable et l'influence de la réaction de corrosion (dissolution) doit être prise en considération.

Electrodes de référence

L'électrode de référence employée est l'électrode à oxyde mercurique, qui réalise le réaction réversible :

$$Hg + H_2O \rightleftharpoons HgO + 2H^+ + 2e \qquad (10)$$

dont le potentiel normal est $U_h^o = 0,9258$ V à 25°C, et dont le potentiel est, en fonction de la concentration de l'électrolyte :

$$U_{hréf} = 0,0978 - 0,0592 \log f_{OH^-} c_{OH^-} + 0,0296 \log a_{H_2O} \qquad (11)$$

c_{OH^-} représente la concentration en OH^-, exprimée en ion $g\ l^{-1}$,
f_{OH^-} le facteur d'activité correspondant et a_{H_2O} l'activité de l'eau.

Dans les cas où l'interprétation des mesures demandait la connaissance du potentiel de l'électrode de référence nous avons calculé une valeur approchée de ce potentiel en remplaçant arbitrairement

l'activité individuelle des ions OH^- par l'activité moyenne de la soude plutôt que par la concentration.

Les électrodes dont deux modèles utilisés sont représentés sur les figures 11 et 38, sont confectionnées à l'aide de mercure purifié à 99,99999 %. L'oxyde mercurique était de qualité Merck "pour analyse", et la solution de soude était préparée à partir d'une solution mère 1 à 1 diluée par de l'eau distillée bipermutée puis redistillée sur permanganate de potassium.

Les électrodes sont stables plusieurs mois, mais leur tension ne se stabilise qu'après deux jours environ. Le tableau IV montre la variation, en fonction du temps, de l'écart de potentiel entre deux électrodes identiques (c_{OH^-} = 1 ion gl^{-1}) mais confectionnées à 8 jours d'intervalle. Deux électrodes, E_1 et E_2, ont ainsi été comparées dès leur réalisation. Les mesures étaient effectuées à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. avec une précision de 0,01 mV.

Temps en jours	E_1 mV	E_2 mV
0	+0,78	+0,80
0,5	+0,39	+0,41
1	+0,10	+0,11
2	+0,01	0,00
3	-0,01	+0,01
4	0,00	-0,01
5	0,00	0,00

TABLEAU IV

La figure 5 montre l'établissement de l'équilibre des électrodes E_1 et E_2, d'après les valeurs précédentes. Les électrodes de référence à oxyde mercurique doivent donc être préparées au moins 48 heures avant leur utilisation.

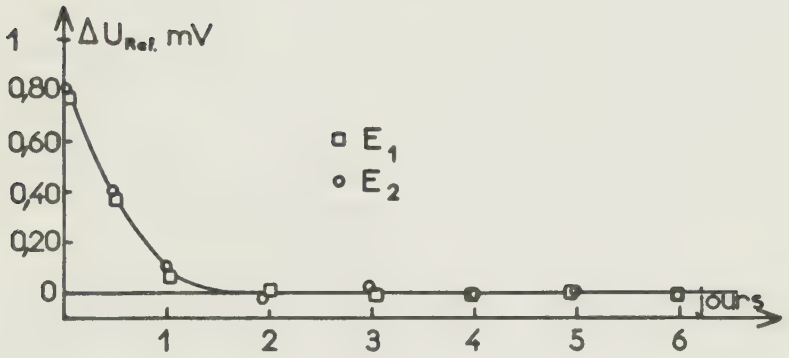


Fig5.

II. Equilibres des deux variétés de bioxyde de plomb avec les ions hydrogénoplombites en milieu NaOH 1M

1) Mode opératoire

Les deux variétés de bioxydes de plomb sont déposées électrolytiquement sur une électrode de platine vibrante. La variété β-PbO_2 est déposée à partir d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 0,5M dans HNO_3 1M, la variété α-PbO_2 à partir d'une solution saturée de $Pb(CH_3COO)_2$ dans le mélange NH_4CH_3COO 6,5M.+ NH_4OH 1,5M. Les quantités déposées correspondent respectivement à 60 mC et 300 mC (surface de l'électrode 0,1 cm^2, i, courant d'électrolyse, 0,5 mA). La cellule était constituée par un creuset de platine, qui tenait également lieu de cathode.

La mesure de la tension d'équilibre se faisait à l'aide d'un millivoltmètre électronique "Tacussel" type S6C/EN, à haute impédance d'entrée. L'établissement de la tension d'équilibre était enregistrée en fonction du temps par un enregistreur "Sefram" à suiveur de spot, type GRVAC, branché aux bornes de sortie du millivoltmètre.

La figure 6 montre l'établissement d'une tension d'équilibre

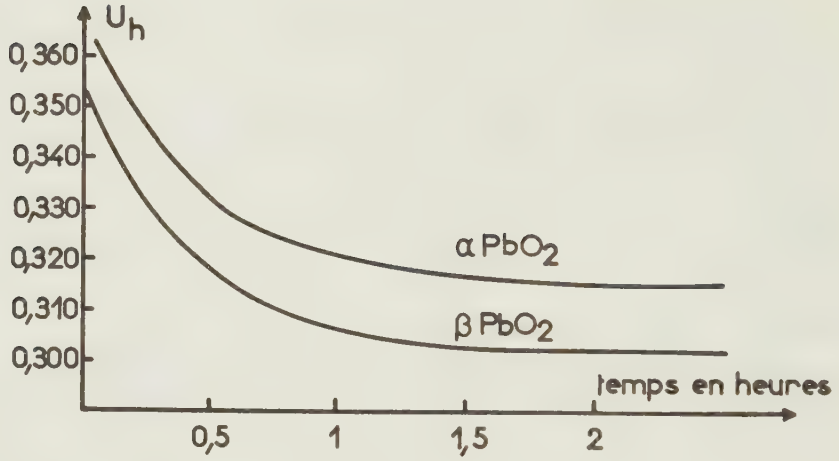


Fig6.

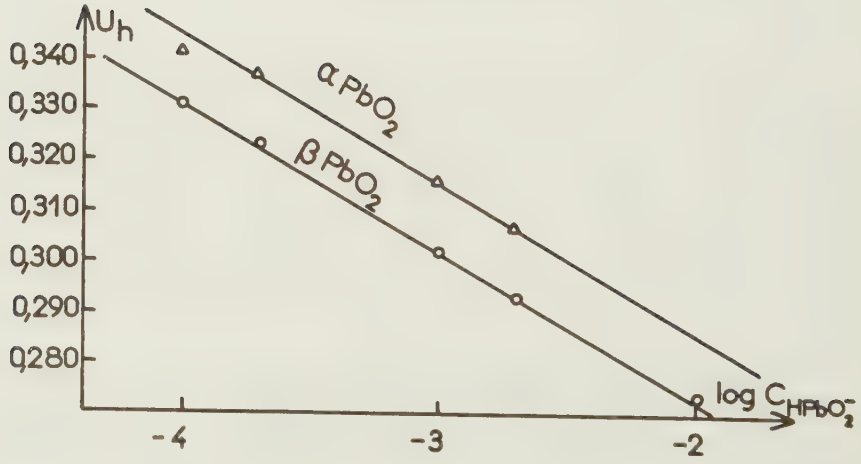


Fig7. Variation du potentiel d'électrode en fonction de log $c_{HPbO_2^-}$

pour les deux variétés β-PbO_2 et α-PbO_2 dans une solution: Pb(II)10^{-3}M, NaOH 1M. Les solutions ont été préparées par dissolution de PbO Merck, p.a., dans une solution de soude 1M préparée comme précédemment indiqué.

	β-PbO_2			α-PbO_2	
$C_{HPbO_2^-}$	$U_{réf}$	U_h	U_h(calc)	$U_{réf}$	U_h
10^{-4}	0,224	0,331	0,331	0,234	0,341
2.10^{-4}	0,216	0,323	0,322	0,230	0,337
10^{-3}	0,195	0,302	0,302	0,209	0,316
2.10^{-3}	0,186	0,293	0,293	0,200	0,307
10^{-2}	0,166	0,273	0,272		

TABLEAU V

Les tensions $U_{réf}$ (tableau V) sont les différences de potentiels, en volt, mesurées aux bornes de la cellule galvanique :

$$\beta\text{-(ou }\alpha\text{-)}PbO_2 \;/\; HPbO_2^- \text{ (C), NaOH 1M } /\!/ \text{ NaOH 1M / HgO / Hg}$$

En négligeant le potentiel de jonction liquide, et en écrivant que : $U_{h\ réf}$ = +0,107 V, on obtient aisément U_h, potentiel d'équilibre rapporté à l'électrode normale à hydrogène du système oxydo-réducteur β-(ouα-)PbO_2 / $HPbO_2^-$, OH^- //.

2) Enthalpie libre de formation de α-PbO_2

Le graphique de la figure 8 montre le schéma des phases et les mécanismes réactionnels chimiques et électrochimiques qui ont lieu à l'électrode. La solubilité des bioxydes est loin d'être négligeable (voir chapitre V), mais la dissolution est très lente. La réaction de dissolution intervient théoriquement en déplaçant dans le sens cathodique l'équilibre oxydo-réducteur, puisque la disparition du réseau de l'oxyde d'un cation Pb^{4+} par dissolution s'accompagne nécessairement de celle de deux anions $O^=$. En effet sans réaction de dissolution, les équilibres :

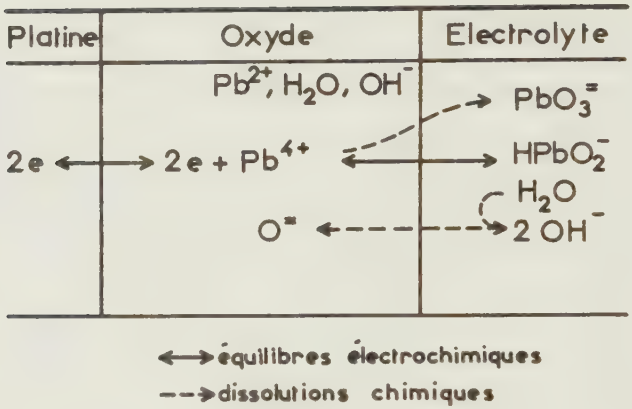


Fig8. Schéma des phases de l'électrode
β-(ou α-)PbO_2/ $HPbO_2^-$, NaOH c

$$3OH^- + Pb_s^{4+} + 2e \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O \qquad (12)$$

$$H_2O + O_s^= \rightleftharpoons 2OH^- \qquad (13)$$

Pb_s^{4+} et $O_s^=$ représentant les ions dans le solide, sont simultanément réalisés. L'équilibre électrochimique d'oxydo-réduction s'obtient en faisant la somme des deux équilibres précédents :

$$H_2O + PbO_{2_s} + 2e \rightleftharpoons HPbO_2^- + OH^- \qquad (14)$$

PbO_{2_s} représente la partie active du composé $PbO_{2x}(OH)_{2-2x}, mH_2O$. Ceci revient à écrire que les ions Pb_s^{2+}, OH_s^- où les molécules H_2O_s dans le solide ne participent pas à l'établissement du potentiel d'équilibre, mais l'enthalpie libre de formation déduite de l'expérience est celle du composé réel.

La réaction de dissolution :

$$Pb_s^{4+} \xrightarrow{i_c} Pb_d^{4+} \longrightarrow PbO_{3d}^= \qquad (15)$$

équivaut à un courant i_c (courant de corrosion) du fait du passage des

charges des cathions Pb^{4+} à travers la limite de phase solide-électrolyte. Ce courant est compensé par un courant en sens inverse dû au passage à travers la limite de phase d'une quantité équivalente de charges -, dans le même temps, sous forme d'ions $O^{=}$. L'équilibre d'oxydo-réduction est donc déplacé dans le sens cathodique et à la limite de phase s'introduit une surtension η_c qui est fonction de i_c, donc de la vitesse de dissolution. Dans le cas présent η_c est vraisemblablement inférieure à 1 mV, valeur maximum de l'écart entre la tension d'équilibre mesurée et calculée pour β-PbO_2, (Tableau V), si bien que l'influence de la réaction de dissolution peut être tenue pour négligeable.

Donc

$$U_h = U^{\circ}_{hB} + 0{,}0295 \log_{10} \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}\, a_{HPbO_2^-}} \qquad (16)$$

expression qui devient, avec $a_{OH^-} \simeq a_{NaOH} = 0{,}676$, $a_{H_2O} = 1$ et en assimilant l'activité de l'ion hydrogénoplombite à sa concentration :

$$U_h = (U^{\circ}_{hB} + 0{,}005) - 0{,}0295 \log C_{HPbO_2^-} \qquad (17)$$

Pour β-PbO_2, figure 7, l'expérience donne :

$$\begin{cases} U_h = 0{,}213 - 0{,}0295 \log C_{HPbO_2^-} \\ U^{\circ}_{hB} = +0{,}208 \pm 0{,}001 \text{ V} \end{cases} \qquad (18)$$

Or, avec $\mu^{\circ}_{\beta\text{-}PbO_2} = -52{,}34$ kcal, $\mu^{\circ}_{HPbO_2^-} = -81{,}0$ kcal, $\mu^{\circ}_{OH^-} = -37{,}595$ kcal et $\mu^{\circ}_{H_2O} = -56{,}690$ kcal, (d'après W.M. LATIMER (43)), il vient $U^{\circ}_{hB} = 0{,}207$V. La concordance satisfaisante entre la valeur mesurée et la valeur théorique permet de considérer que les valeurs précédentes de $\mu^{\circ}_{\beta\text{-}PbO_2}$ et $\mu^{\circ}_{HPbO_2^-}$ sont correctes.

Pour α-PbO_2, figure 7, on a :

$$\begin{cases} U_h = 0{,}227 - 0{,}0295 \log C_{HPbO_2^-} \\ U^{\circ}_{hB} = +0{,}222 \pm 0{,}002 \text{ V} \end{cases} \qquad (19)$$

De cette dernière valeur on peut déduire l'enthalpie libre de formation de α-PbO_2, soit :

$$\mu^{\circ}_{\alpha\text{-}PbO_2} = -51{,}67 \text{ kcal}$$

A notre connaissance la seule tentative précise de mesure de $\mu^{\circ}_{\alpha\text{-}PbO_2}$ a été effectuée par R.T. ANGSTADT, C.J. VENUTO et P. RÜETSCHI (32) qui, en milieu sulfurique concentré, obtiennent une valeur légèrement plus faible: -51,94 kcal. Néanmoins l'accord est satisfaisant, surtout en ce qui concerne le signe de la différence d'enthalpie libre de formation entre les deux variétés, à 25°C :

$$\alpha\text{-}PbO_2 \longrightarrow \beta\text{-}PbO_2 \qquad \Delta G^{\circ} = -0{,}67 \text{ kcal}$$

Ce résultat montre que α-PbO_2 est thermodynamiquement moins stable que β-PbO_2, ce qui est cohérent avec son comportement lors de la décomposition thermique (chapitre I) et lors de la réduction cathodique (chapitre VI), conditions dans lesquelles α-PbO_2 est toujours décomposé plus rapidement que β-PbO_2.

3) Conclusions :

Le système oxydo-réducteur PbO_2/Pb(II) est réversible en milieu alcalin. Sa tension d'électrode obéit à la loi de NERNST. En milieu acide le bioxyde est thermodynamiquement instable puisqu'il tend à se réduire en ion plombeux et à oxyder l'eau. Cette oxydation est très lente, mais néanmoins mesurable (46). Elle a pour effet de tendre à abaisser la tension d'électrode, abaissement plus important pour α-PbO_2 que pour β-PbO_2, car α-PbO_2, moins stable que β-PbO_2, décompose l'eau plus rapidement (46). C'est sans doute pour cette raison que les mesures en milieu acide (32) ont conduit à une valeur de $\mu^{\circ}_{\alpha\text{-}PbO_2}$ inférieure à la nôtre. Une autre raison pourrait être que la granulométrie de la variété α-PbO_2 n'était pas la même dans les deux cas, R.T. ANGSTADT et ses collaborateurs (32) ayant travaillé avec une électrode à poudre constituée par un bioxyde α-PbO_2 obtenu par une méthode chimique, alors que nous avons travaillé avec un dépôt électrolytique.

III. Etude des phases du système plomb-oxygène $1 > X > 0,73$

Electrodes à oxyde β-PbO_2 partiellement décomposé

1) Généralités sur les électrodes à oxyde

Dans certains cas on peut faire varier de façon continue le degré d'oxydation x d'un oxyde MeO_{1+x}, soit par réduction chimique (49) ou électrochimique (50), soit par décomposition thermique à température élevée, suivie de trempe.

K.J. VETTER (47) (48) a montré que si l'oxyde possède une bonne conductibilité électrique, le potentiel électrique (mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, par exemple) qui s'établit à une électrode du type :

$$Pt \;/\; MeO_{1+x} \;/\; H^+,\ H_2O,\ \text{sel de fond} \;//$$

peut être calculé à l'aide d'un raisonnement thermodynamique simple. Cette électrode est caractérisée par l'absence, dans l'électrolyte, d'ions métalliques Me^{z+} susceptibles de former avec l'oxyde un couple oxydo-réducteur. Suivant la valeur de x le composé peut être constitué par une phase unique, x pouvant varier continuement à l'intérieur d'un domaine d'homogénéité Δx sans que ne se forme de phase nouvelle. Dans ce cas le réseau cristallin subit généralement des déformations par rapport au réseau initial, telle la dilatation de maille mise en évidence par J. BRENET (81) au cours de la réduction électrochimique des bioxydes γ-MnO_2. Le composé peut également être constitué de deux phases de degré d'oxydation x_2 et x_1 , respectivement limite inférieure de la phase supérieure et limite supérieure de la phase inférieure; on a alors $x_1 < x < x_2$.

Dans le cas général où l'oxyde est hydraté, et a pour formule MeO_{1+x}, mH_2O, on peut imaginer que x et m peuvent varier indépendamment l'un de l'autre. Le schéma des phases dans ce cas est représenté sur les figures 9a et 9b pour une phase unique et pour un mélange de deux phases.

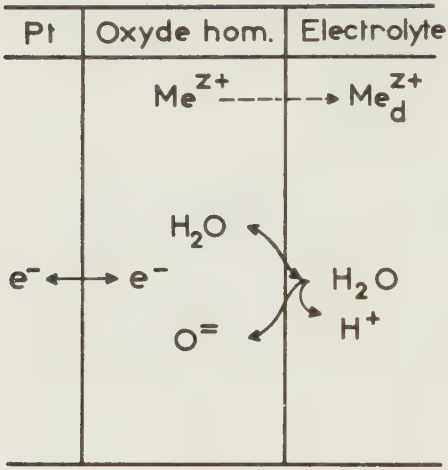


Fig9a.

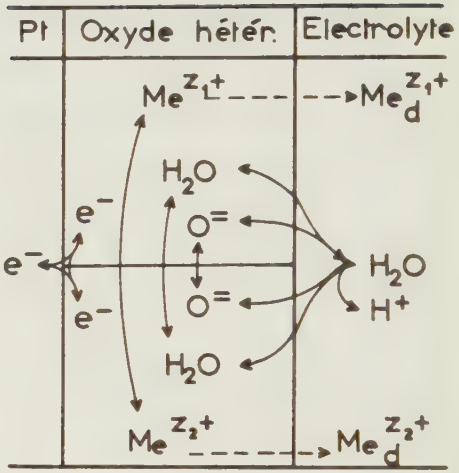


Fig9b.

a) Système homogène : par hypothèse les seuls équilibres qui s'établissent aux limites de phase sont :

$$e^-(Pt) \rightleftharpoons e^- \text{ (oxyde)}$$

$$O^= \text{ (oxyde)} + 2H^+ \text{ (électrolyte)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (électrolyte)}$$

$$H_2O \text{ (oxyde)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (électrolyte)}$$

Un courant anodique très petit produit un apport d'ions $O^=$ et un départ d'électrons équivalents donc globalement un apport d'atomes d'oxygène. L'oxyde s'oxyde. Inversement un courant cathodique provoque une réduction homogène de l'oxyde. Simultanément m varie par échange de molécules H_2O avec la solution.

Une quantité d'électricité de 2F coulombs provoque la réaction, ν étant un nombre très grand :

$$(1+\nu dm)H_2O + \nu MeO_{1+x},mH_2O \longrightarrow \nu MeO_{(1+x+\frac{1}{\nu})},(m+dm)H_2O + 2H^+ + 2e \quad (20)$$

avec $\frac{1}{\nu} = dx$. La variation d'enthalpie libre accompagnant cette

réaction s'écrit :

$$\Delta G^{\circ}(x,m) = \nu\mu^{\circ}(x+\frac{1}{\nu},m+dm) - \nu\mu^{\circ}(x,m) - (1+\frac{dm}{dx})\,\mu^{\circ}_{H_2O} \qquad (21)$$

$$= \frac{\mu^{\circ}(x+dx,m+dm) - \mu^{\circ}(x,m)}{\frac{1}{\nu}} - (1+\frac{dm}{dx})\,\mu^{\circ}_{H_2O} \qquad (22)$$

A la limite $\frac{1}{\nu} \longrightarrow 0$

$$\Delta G^{\circ}(x,m) = \frac{d\,\mu^{\circ}(x,m)}{dx} - (1+\frac{dm}{dx})\,\mu^{\circ}_{H_2O} \qquad (23)$$

et comme $U^{\circ}_h(x,m) = \frac{\Delta G^{\circ}(x,m)}{2F}$

$$U^{\circ}_h(x,m) = \frac{1}{2F}\,\frac{d\,\mu^{\circ}(x,m)}{dx} - \frac{1}{2F}\,(1+\frac{dm}{dx})\,\mu^{\circ}_{H_2O} \qquad (24)$$

formule générale dans laquelle m et x sont deux variables indépendantes.

Il est intéressant de faire intervenir l'énergie d'hydratation $\Delta G^{\circ}_h(x,m)$ correspondant à la réaction :

$$MeO_{1+x} + mH_2O \longrightarrow MeO_{1+x},mH_2O \qquad (25)$$

On a alors :

$$\mu^{\circ}(x,m) = \mu^{\circ}(x) + m\mu^{\circ}_{H_2O} + \Delta G^{\circ}_h(x,m) \qquad (26)$$

On calcule alors :

$$\frac{d\,\mu^{\circ}(x,m)}{dx} = \frac{d\,\mu^{\circ}(x)}{dx} + \frac{d\,\Delta G^{\circ}_h(x,m)}{dx} + \mu^{\circ}_{H_2O}\,\frac{dm}{dx} \qquad (27)$$

m et x étant indépendants.

avec $$\frac{d\,\Delta G^{\circ}_h(x,m)}{dx} = \frac{\delta\Delta G^{\circ}_h(x,m)}{\delta x} + \frac{\delta\Delta G^{\circ}_h(x,m)}{\delta m}\,\frac{dm}{dx} \qquad (28)$$

Finalement tenant compte que $\frac{1}{2F}\,\mu^{\circ}_{H_2O} = 1{,}227$ V,

potentiel normal de l'électrode à oxygène,

$$U_h^\circ(x,m) = 1,227 + \frac{1}{2F}\left[\frac{d\,\mu^\circ(x)}{dx} + \frac{d\ \Delta G_h^\circ(x,m)}{dx}\right] \qquad (29)$$

Le potentiel d'électrode, $U_h(x,m) = U_h^\circ(x,m) + \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\ a_{H^+}$, est fonction à la fois de x et de m, à pH donné. L'équation (29) vaut également si m et x sont liés. Si $m = f(x)$, on a alors $\frac{dm}{dx} = \frac{\delta f(x)}{\delta x} = F(x)$ dans l'équation (28).

b) Système hétérogène : Le passage d'une quantité d'électricité de 2F coulombs provoque alors la réaction :

$$(1 + \frac{m_2-m_1}{x_2-x_1})H_2O + \frac{1}{x_2-x_1}\,MeO_{1+x_1},m_1H_2O \rightarrow \frac{1}{x_2-x_1}\,MeO_{1+x_2},m_2H_2O+2H^++2e \qquad (30)$$

Il est facile de vérifier que dans ce cas les variations infinitésimales, dans l'équation (29), doivent être remplacées par des variations finies entre x_2 et x_1, et l'équation (29) devient :

$$U_h^\circ(x_2,m_2,x_1,m_1) = 1,227 + \frac{1}{2F}\left[\frac{\mu^\circ(x_2)-\mu^\circ(x_1)}{x_2-x_1} + \frac{\Delta G_h^\circ(x_2,m_2)-\Delta G_h^\circ(x_1,m_1)}{x_2-x_1}\right] \qquad (31)$$

Le potentiel d'électrode est alors constant pour $x_2 > x > x_1$ et $m_2 > m > m_1$.

Les formules correspondant à des phases anhydres sont des cas particuliers des précédentes dans lesquelles il suffit de faire $m=0, \Delta G_h^\circ(x,0) = 0$ et $\frac{d\,\Delta G_h^\circ(x,0)}{dx} = 0$. On retrouve ainsi les équations établies par K.J. VETTER (47). Cet auteur étudie en outre le cas où, des ions Me^{z+} étant présents dans la solution, l'oxyde échange avec la solution des cathions métalliques uniquement (et non des ions $O^=$) et le cas où les deux échanges sont possibles. Dans ce dernier cas il n'existe qu'un seul oxyde pouvant se mettre en équilibre avec un électrolyte donné.

La figure 10 montre la variation du potentiel normal (en trait continu) pour deux variations homogènes arbitraires de $\mu^\circ(x,m)$

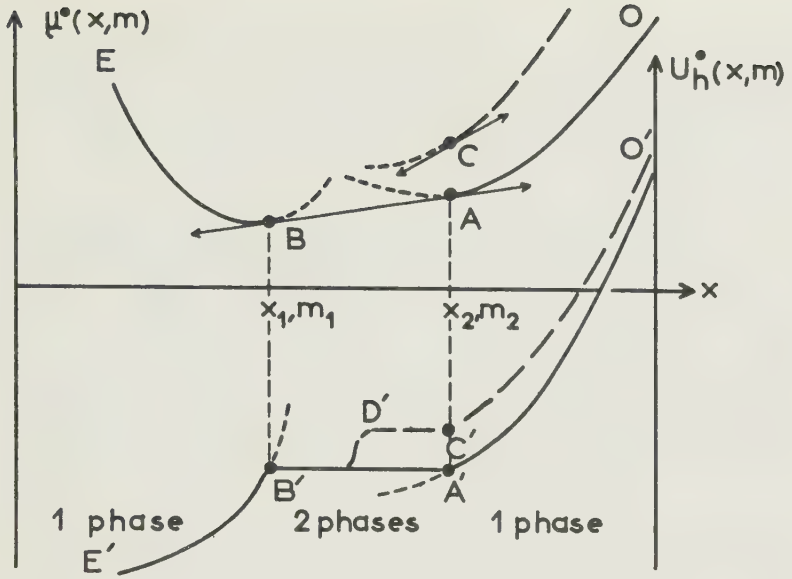


Fig10.

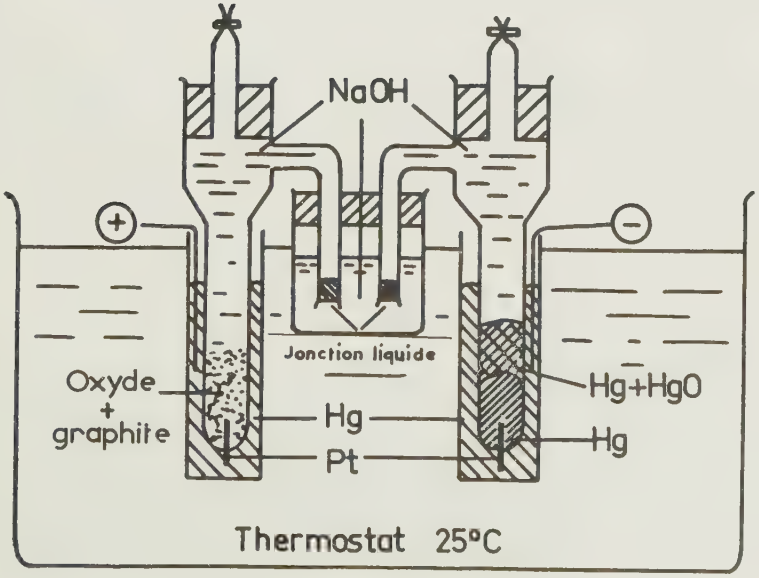


Fig11. Cellule de mesure

séparées par un domaine hétérogène. Le segment AB, qui joint les points $\mu^{\circ}(x_2,m_2)$ et $\mu^{\circ}(x_1,m_1)$ est nécessairement tangente commune aux deux courbes $\mu^{\circ}(x,m)$ en ces points puisque par hypothèse, l'équilibre électrochimique est établi entre les deux phases limites.

c) Effet de trempe : Nous avons fait figurer sur ce diagramme théorique, en trait discontinu, le cas suggéré par l'expérience, d'un oxyde partiellement décomposé par la chaleur, puis trempé à température ordinaire et non recuit. Dans ce cas l'enthalpie libre de formation de l'oxyde dans cet état hors équilibre est plus élevée que $\mu^{\circ}(x,m)$, valeur vers laquelle on tend après recuit. En A' la valeur de la dérivée de la fonction $\mu^{\circ}(x,m)$ n'est pas la même qu'en A, d'où la variation de $U_h^{\circ}(x,m)$ représentée également en traits discontinus. On observe une élévation des potentiels et un saut brusque du palier C'D' qui, pour $x \sim \frac{x_1+x_2}{2}$, rejoint le palier d'équilibre théorique A'B'. Un recuit suffisamment long a pour effet de faire tendre les mesures vers l'obtention de la courbe théorique O'A'B'E'... Il est bien évident que la non considération de "l'effet de trempe" risque de conduire à une interprétation erronée de la courbe expérimentale quant au nombre et à la nature des phases successives qui apparaissent pendant la décomposition thermique d'un oxyde.

Enfin on pourrait facilement montrer que, comme dans le cas d'un système oxydo-réducteur classique, la réaction de corrosion (passage d'ions Me^{z+} en solution, symbolisé par les flèches pointillées sur les figures 9a et 9b) n'introduit pas une surtension appréciable si le courant de corrosion est très faible devant le courant d'échange des réactions (20) et (30).

2) Cas de l'oxyde $PbO_{1,96}, 0,04H_2O$

a) Traitement de l'oxyde

L'oxyde, conservé au dessicateur, est tout d'abord étuvé à 140°C, puis refroidit dans un dessicateur sous vide. On pèse ensuite exactement, dans un petit creuset de platine une prise d'essai de 0,3 à 0,5 g d'oxyde que l'on introduit ensuite rapidement dans le four d'une thermobalance UGINE-EYRAUD préalablement amené à une température

constante. Le choix de la température a été déterminé par tâtonnements de façon que la durée de la décomposition thermique soit dans tous les cas supérieure à 30 mn. La température est ainsi comprise entre 370°C (60 mn de chauffe pour obtenir une perte de poids de 0,2%) et 430°C (45 mn, 2,58%). Le creuset est bien centré dans le four, et, étant donné la densité élevée du bioxyde de plomb (densité macroscopique: 9,4 gcm^{-3}), le volume de poudre est faible,si bien que la décomposition thermique est homogène.

La thermobalance ayant été préalablement étalonnée, lorsque la déviation du stylet de l'enregistreur a atteint une valeur égale à la perte de poids désirée, le creuset est rapidement retiré du four, puis replacé dans le dessicateur, avant d'être repesé à température ordinaire. De la perte de poids subie par l'échantillon on déduit $\Delta p\%$ et x.

Le recuit à 205°C, pendant 60 heures a été effectué sous contrôle de poids. En effet le recuit, comme d'ailleurs la trempe, ont été effectués à l'air, si bien qu'une réoxydation éventuelle par l'oxygène atmosphérique pouvait être envisagée. En fait une telle réoxydation ne se produit pas, les variations de poids de l'échantillon après recuit étant statistiquement positives ou négatives. La valeur $\Delta p\%$ des échantillons trempés puis recuits est obtenue par différence de poids après recuit et avant trempe. Les pesées étaient effectuées avec la précision de $\pm$ 0,1 mg, la plus petite différence de poids observée étant 1 mg environ. L'erreur absolue commise sur x est ainsi de $\pm$ 0,006.

b) Cellule de mesure

Celle-ci est représentée sur la figure 11. Les vases électrodes sont identiques pour l'électrode à oxyde et pour l'électrode de référence. Le fil de platine soudé à la base du vase électrode permet l'établissement d'un contact au mercure. Entre les mesures les électrodes à oxydes sont doucement agitées, hors du thermostat, par retournements lents sur un agitateur rotatif. La poudre d'oxyde est, dans cette série de mesures, mélangée avec de la poudre de graphite destinée à améliorer les contacts électriques. Des essais avec des électrodes sans graphite ont montré que ce dernier n'altérait pas le

potentiel, mais que la mesure était moins stable. La jonction liquide est réalisée à l'aide de fibres cellulosiques coincées entre la paroi de verre et le bouchon qui obstrue la base du bras latéral de l'électrode. On ne laisse subsister aucune bulle d'air dans l'électrolyte. L'équilibre est atteint au bout de six jours.

La différence de potentiel aux bornes de la cellule est mesurée à l'aide d'un pont de mesure AOIP. La faible reproductibilité des mesures ne permet pas de donner les potentiels mesurés (Tableau VI)à mieux que $\pm$ 0,005V, malgré la précision du pont de mesure (supérieure à 0,1 mV).

c) Résultats expérimentaux

L'analyse cristallographique montre, figure 12, que le réseau β-PbO_2 initial est progressivement remplacé par celui d'un oxyde inférieur. Les raies de cet oxyde apparaissent déjà très faiblement pour un taux de décomposition de 0,2% ($X = 0,97$). Il ne semble pas que l'inhomogénéité de la décomposition thermique puisse être mise en cause, comme nous l'avons dit plus haut.

La figure 13 montre la variation du potentiel d'électrode avec x. L'effet de trempe est particulièrement bien marqué par un abaissement du potentiel de 35mV pour $x = 0,86 - 0,87$. Après recuit pour $x > 0,70$, il ne subsiste plus que deux paliers. Le premier (AB) à +0,313 V/ENH, se situe entièrement dans la zone $x > x_o$, dans laquelle l'oxyde n'a perdu que de l'eau d'hydratation. Le second (CD), $0,95 < x < 0,73$, se place à 0,255 $\pm$ 0,010 V/ENH.

Dans les deux cas les électrodes cessent de donner un potentiel stable, même en présence de graphite, pour des taux de décomposition supérieurs à 1,93 - 2,14% ($x < 0,68$-$0,73$). Ce comportement est dû vraisemblablement à une élévation brutale de la résistivité de la poudre. La figure 14 montre la variation de la résistivité ρ en fonction de x d'après A. KITTEL (43). Le parallélisme de la courbe $\rho(x)$ avec celle de la figure 13 est évident. La fin du départ de l'eau d'hydratation est marqué par une élévation de la résistivité de + 5.10^{-4} Ω cm environ. A partir de $x \simeq 0,75$ environ, ρ croît bruta-

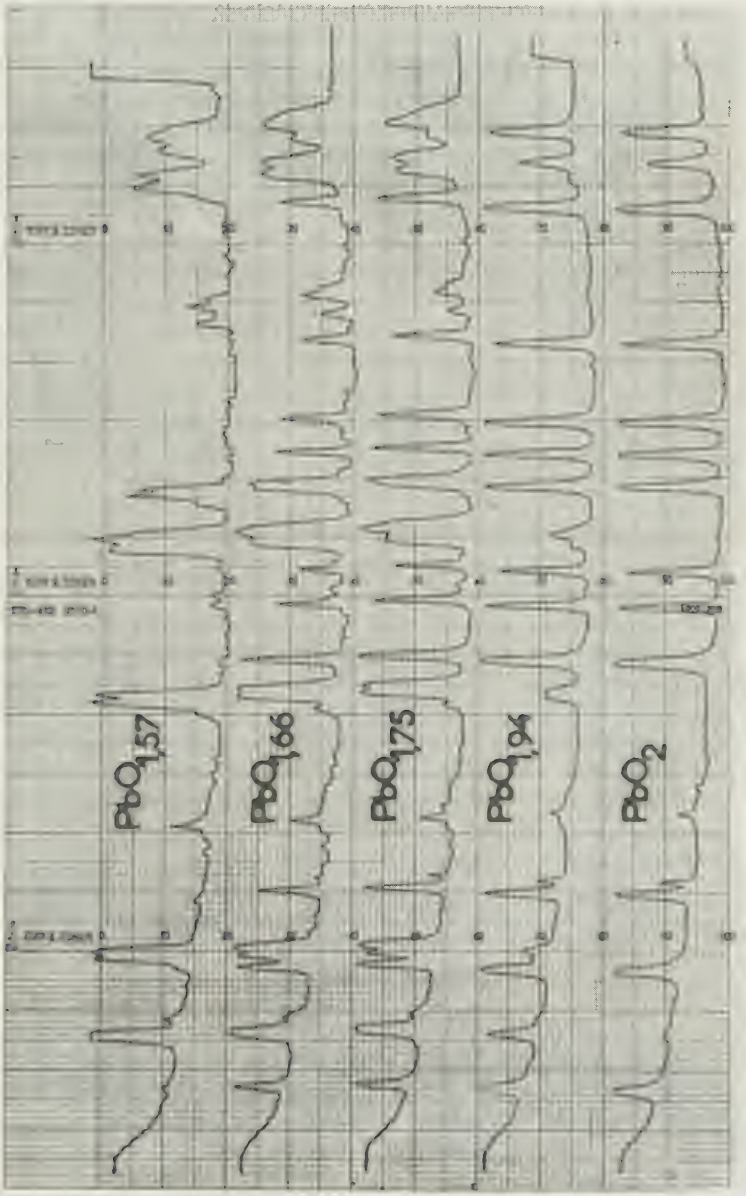


Fig12. Décomposition thermique de β-PbO_2

lement, tendant vraisemblablement vers $\rho \sim 10^4$ Ωcm pour $x \simeq 0{,}57$ (voir chapitre I, paragraphe III).

Echantillons trempés, non recuits			
$\Delta p\%$	x	$U_{équ.}$	$Uh_{équ.}$
0,34	0,95	0,215	0,322
0,60	0,91	0,214	0,321
0,67	0,90	0,215	0,322
0,94	0,86	0,223	0,330
0,97	0,87	0,180	0,287
1,54	0,77	0,172	0,279
1,60	0,76	0,170	0,277
1,87	0,72	0,170	0,277
2,14	0,68	(0,148)	(0,255)
2,41	0,64	(0,110)	(0,217)
2,81	0,58	(0,085)	(0,192)
Echantillons trempés, recuits 205°C, 60 Heures			
$\Delta p\%$	x	$U_{équ.}$	$Uh_{équ.}$
0,00	0,96 (x_o)	0,201	0,308
0,20	0,96 (x_o)	0,210	0,317
0,39	0,94	0,155	0,262
0,97	0,85	0,140	0,247
1,72	0,74	0,150	0,257
1,93	0,71	(0,083)	(0,190)
2,23	0,66	(0,058)	(0,165)
2,58	0,61	(0,000)	(0,107)

TABLEAU VI

d) Interprétation: énergie d'hydratation de β-PbO_2

Le potentiel du palier AB (figure 13) est celui que prend le système oxydo-réducteur: $PbO_{1,96}$, $0{,}04H_2O$ / $PbO_{1,57}$ / NaOH 1M comme il est montré au paragraphe suivant. Cette dernière phase ($PbO_{1,57}$)

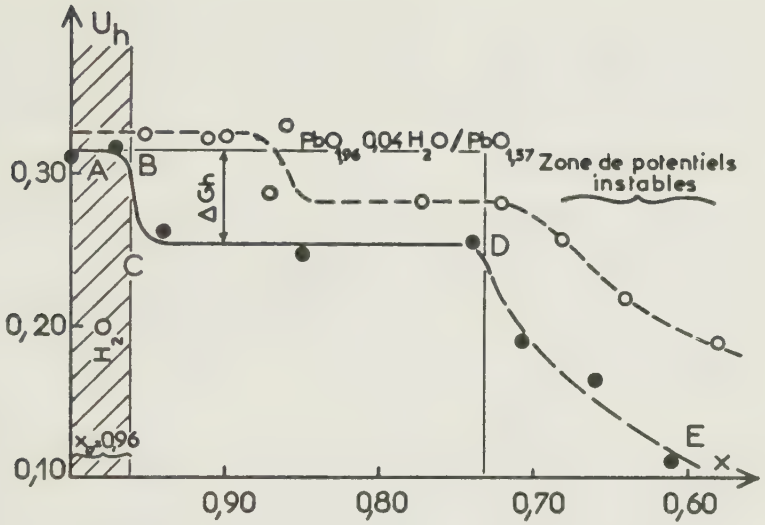


Fig13. Variation du potentiel d'électrode avec x

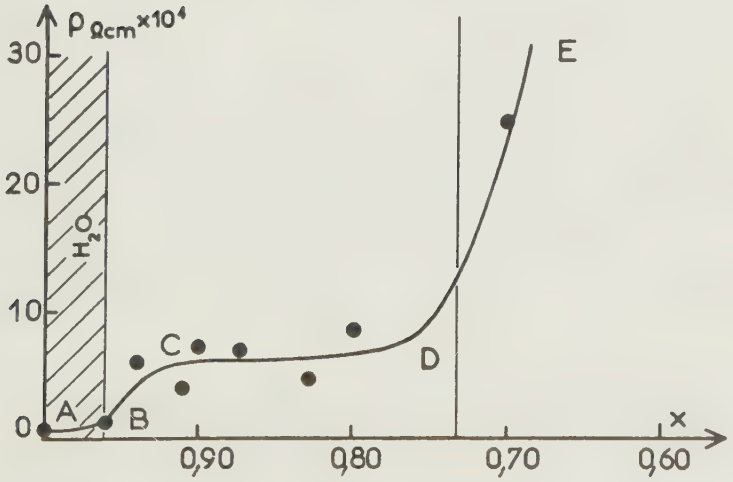


Fig14. Variation de la résistivité avec x d'après A.KITTEL (51)

apparaissant très faiblement dans les clichés de DEBYE-SCHERRER de l'oxyde de composition $PbO_{1,96}$, $0,01H_2O$, donc incomplètement déshydraté, il est permis de penser que l'oxyde β-PbO_2, comme cela a été signalé pour α-PbO_2 (7), ne peut perdre la totalité de l'eau d'hydratation sans que le réseau de l'oxyde inférieur n'apparaisse.

Une telle transformation est concevable à partir de la formule modèle que nous nous sommes proposés, tout en conservant pour le bioxyde résiduel un formalisme du même type: MeO_{1+z}, $(1-z)\ H_2O$. Soient en effet $(1-\varepsilon)$ le nombre de moles d'eau ayant quitté l'oxyde, et MeO_{1+n} (ou $Me_{a+b}\ O_{2a+b}$) l'oxyde inférieur supposé stoechiométrique (a et b entiers), la décomposition se déroule suivant la réaction :

$$MeO_{1+x_o},\ (1-x_o)\ H_2O \longrightarrow XMeO_{1+z},\ (1-z)H_2O,\ (1-X)MeO_{1+\frac{a+b}{a}} + (1-\varepsilon)H_2O \qquad (32)$$

avec $X = 1 - \frac{a+b}{b}(1-\varepsilon)$ et $z = 1 - \dfrac{(1-x_o) - (1-\varepsilon)}{1 - \frac{a+b}{b}(1-\varepsilon)}$, qui tend vers 1 quand $1-\varepsilon$ tend vers $1-x_o$.

Le potentiel d'électrode est donc celui du couple oxydo-réducteur : MeO_{1+z}, $(1-z)\ H_2O/MeO_{1+n}$ durant le palier AB, puis celui du couple MeO_2/MeO_{1+n} durant le palier CD. L'équation (31) est applicable dans ces deux cas, et on a :

$$\text{sur AB}\quad U_h^\circ(z,n) = 1,227 + \frac{1}{2F}\left[\frac{\mu^\circ(z)-\mu^\circ(n)}{z-n}\right] + \frac{1}{2F}\ \frac{\Delta G_h^\circ(z)}{z-n} \qquad (33)$$

$$\text{sur CD}\quad U_h^\circ(1,n) = 1,227 + \frac{1}{2F}\left[\frac{\mu^\circ(1)-\mu^\circ(n)}{1-n}\right] + 0 \qquad (34)$$

Comme $z \simeq 1$ et en supposant que $\mu^\circ(z)$ varie peu avec z, donc que $\mu^\circ(z) \simeq \mu^\circ(1)$

$$\Delta U_h^\circ = \Delta U_h = \frac{1}{2F}\ \frac{\Delta G_h^\circ(z)}{1-n} \qquad (35)$$

d'où l'énergie d'hydratation du bioxyde. Dans le cas présent n = 0,57 et $\Delta U_h = 0,058$ V.

Il vient :

$$\boxed{\Delta G_h^\circ = +0,69 \text{ kcal}}$$

La littérature manque de données sur la valeur de l'énergie d'hydratation des oxydes en fonction de la teneur en H_2O. H. BODE, A. SCHMIER et D. BERNDT (49) donnent deux valeurs concernant le bioxyde de manganèse, qui ont servi à construire la courbe figure 15.

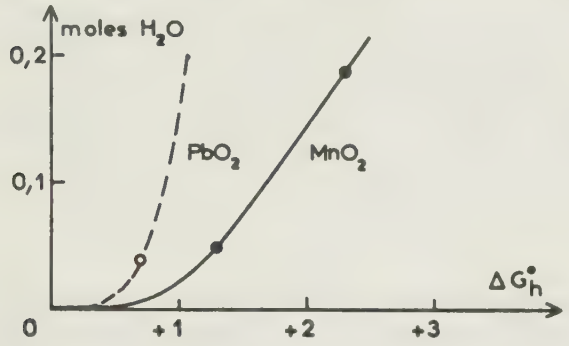


Fig15.

Cette courbe passe par l'origine. Par analogie nous avons fait figurer le point expérimental correspondant au bioxyde de plomb étudié et l'allure supposée de la variation de ΔG_h° avec la teneur en eau. Le fait que sur AB le potentiel mesuré varie peu suggère une variation moins rapide de ΔG_h° que dans le cas du bioxyde de manganèse.

e) Conclusions

Il n'existe pas de domaine d'homogénéité appréciable pour le bioxyde de plomb. Il se décompose en donnant une deuxième phase, l'oxyde immédiatement inférieur, $PbO_{1,57}$. L'énergie de liaison de l'eau vaut sensiblement +0,7 kcal et varie peu. D'après l'équation (34) l'enthalpie libre de formation de l'oxyde PbO_2 stoechiométrique serait -50,76 kcal. Elle est voisine de celle de $PbO_{1,57}$: -50,5 kcal, à 25°C, d'où, sans doute, la conversion facile de PbO_2 en $PbO_{1,57}$ à température élevée.

IV. Etude des phases du système plomb-oxygène : $0,33 \leqslant x \leqslant 0,73$

Le tableau VII regroupe les valeurs des potentiels d'électrodes du type:

$$Pt \;/\; \beta\text{-}PbO_2 \;/\; PbO_{1+x} \;/\; NaOH\ c \;//$$

obtenus à l'aide d'oxydes PbO_{1+x} correspondant aux trois phases reconnues, (1) (7) (20) :

$$PbO_{1,33} \text{ (minium)}, \quad PbO_{1,40} \text{ et } PbO_{1,57} .$$

Le minium est, soit obtenu par décomposition thermique du bioxyde, soit de qualité commerciale. Dans ce dernier cas il a été préalablement débarrassé de toutes traces de protoxyde PbO par lavage prolongé à la soude concentrée (20%). Les oxydes intermédiaires ont été préparés par trempe à l'air de 0,5 g à 1 g de bioxyde, suivit de recuit (205°C, 60 heures), comme précédemment indiqué (température de chauffe 465°C).

Le principe de la mesure est identique au cas précédent, mais il s'est avéré inutile de mélanger du graphite (figure 11) aux oxydes. Ceux-ci sont intimement mélangés en quantités égales (0,5 g) à l'aide d'un vibrateur mécanique.

1) Mécanismes aux électrodes

L'électrode à minium comme les autres électrodes ne prend son potentiel d'équilibre qu'au bout de quatre à six jours environ (fig. 16). Il est vraisemblable que l'échange électronique ne se fait pas directement entre les phases solides, à cause du caractère non conducteur de Pb_3O_4 et des oxydes intermédiaires. Cependant, à l'équilibre on constate que la tension mesurée à l'aide d'une électrode d'or ou de platine plongeant dans la liqueur limpide surnageante est instable et de 100 mV environ inférieure au potentiel d'équilibre. Un contact platine-cristaux d'oxydes est donc nécessaire pour l'établissement du potentiel d'équilibre.

Nous attribuons la lenteur de la mise en équilibre de ces électrodes à la cinétique de dissolution des oxydes. Il est en effet certain que des ions du plomb (II) et du plomb (IV) passent en solution. Lorsque tous les équilibres de solubilités possibles entre les phases solides et les différents ions simples (ou complexes) passés en solution seront thermodynamiquement atteints, la tension d'électrode stable qui s'établira sera caractéristique des différentes réactions

électrochimiques d'oxydoréductions possibles, les espèces ioniques étant bien entendu prises avec leur concentration dans l'électrolyte.

En effet, dans le cas général on peut imaginer à côté de l'équilibre des ions de l'eau, les équilibres chimiques :

$$PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2H_2O \qquad K_1 \qquad (36)$$

$$PbO_{1+x} + 2(1+x)\ H^+ \rightleftharpoons xPb^{4+} + (1-x)\ Pb^{2+} + (1+x)H_2O \qquad K_2 \qquad (37)$$

$$Pb^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 6H^+ \qquad K_3 \qquad (38)$$

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HPbO_2^- + 3H^+ \qquad K_4 \qquad (39)$$

Les seuls ions considérés sont les ions Pb^{2+}, $HPbO_2^-$, Pb^{4+} et $PbO_3^{=}$ (*). Les constantes relatives à ces différents équilibres sont respectivement K_1 , K_2 , K_3 et K_4. La constante K_2 n'est pas connue.

$$K_1 = \frac{[Pb^{4+}]}{[H^+]^4} = 10^{-8,26} \quad \log [Pb^{4+}] = -8,26 - 4\ p_H \qquad (40)$$

$$K_2 = \frac{[Pb^{4+}]^x\ [Pb^{2+}]^{(1-x)}}{[H^+]^{2(1+x)}} \qquad (41)$$

$$K_3 = \frac{[PbO_3^{=}]\ [H^+]^6}{[Pb^{4+}]} = 10^{-24,6} \quad \log \frac{[PbO_3^{=}]}{[Pb^{4+}]} = -24,6 + 6\ p_H \qquad (42)$$

$$K_4 = \frac{[PbO_2H^-]\ [H^+]^3}{[Pb^{2+}]} = 10^{-28,02} \quad \log \frac{[PbO_2H^-]}{[Pb^{2+}]} = -28,02 + 3\ p_H \qquad (43)$$

Nous n'envisagerons que les quatre réactions électrochimiques entre les formes oxydées et réduites :

$$PbO_{1+x} + (1-x)H_2O \rightleftharpoons 2(1-x)H^+ + \beta\text{-}PbO_2 + 2(1-x)e \qquad U^\circ_{ha} \qquad (44a)$$

$$Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2e \qquad U^\circ_{hb} = 1,694\ V \qquad (44b)$$

$$HPbO_2^- + H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 3H^+ + 2e \qquad U^\circ_{hc} = 1,572\ V \qquad (44c)$$

(*) En particulier on ne prend pas en considération les ions $PbOH^+$, $PbO_2^{=}$, PbO_3H^-, dont les potentiels chimiques ne sont pas connus, ni $PbO_4^{=}$ dont le potentiel chimique est incertain.

$$HPbO_2^- \rightleftharpoons \beta\text{-}PbO_2 + H^+ + 2e \qquad U^\circ_{hd} = 0{,}620\ V \quad (44d)$$

Les tensions d'électrodes de ces quatre réactions sont respectivement U_{ha}, U_{hb}, U_{hc} et U_{hd}. En explicitant les potentiels normaux d'électrodes U°_{ha}, U°_{hb}, U°_{hc} et U°_{hd} et en écrivant que l'enthalpie libre de chaque équilibre chimique est nulle, on vérifie que :

$$U_h = U_{ha} = U_{hb} = U_{hc} = U_{hd} \qquad (45)$$

Il est évident que rien de fondamental ne sera changé si d'autres équilibres chimiques et d'autres réactions électrochimiques que celles considérées s'établissent à l'électrode.

Le calcul montre, pour le minium, que les concentrations théoriques des ions Pb^{4+} et Pb^{2+} sont respectivement 10^{-64} et 10^{-17} environ, en soude normale. Ces valeurs sont trop faibles pour que l'établissement du potentiel d'électrode puisse être dû aux couples oxydo-réducteurs Pb^{4+}/Pb^{2+} ou PbO_2/Pb^{2+}. D'autre part nous avons nous même vérifié que le système $PbO_3^=/HPbO_2^-$ est instable comme l'avaient signalé S. GLASSTONE (17) et G. GRUBE (16). Le potentiel d'équilibre est donc vraisemblablement dû au couple oxydo-réducteur $PbO_2/HPbO_2^-$, qui, comme nous l'avons montré, est réversible.

D'autre part la réaction chimique globale réalisée par la cellule galvanique formée est :

$$\beta - PbO_2 + (1-x)\ Hg \longrightarrow PbO_{1+x} + (1-x)\ HgO \qquad (46)$$

En appelant $\Delta G\ (x)$ la variation d'enthalpie libre de cette réaction, la force électromotrice E mesurée aux bornes s'exprime par la relation :

$$E = -\frac{\Delta G(x)}{2(1-x)F} \qquad (47)$$

en négligeant le potentiel de jonction liquide $\mathcal{E}j$.

E est indépendant des activités du solvant (H_2O) et du soluté (NaOH), et ne dépend que du degré d'oxydation de l'oxyde inférieur.

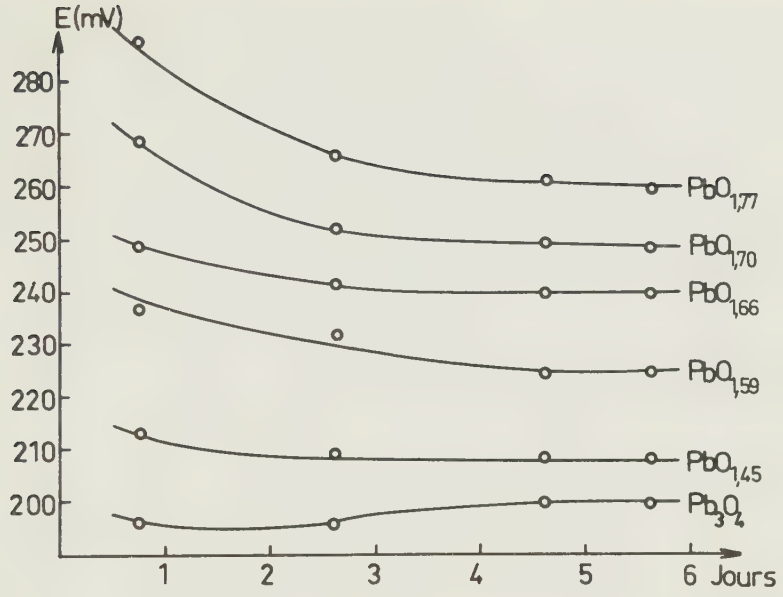

E(mV)
280
270
260
250
240
230
220
210
200
1
2
3
4
5
6 Jours
PbO1,77
PbO1,70
PbO1,66
PbO1,59
PbO1,45
Pb3O4

Fig16.

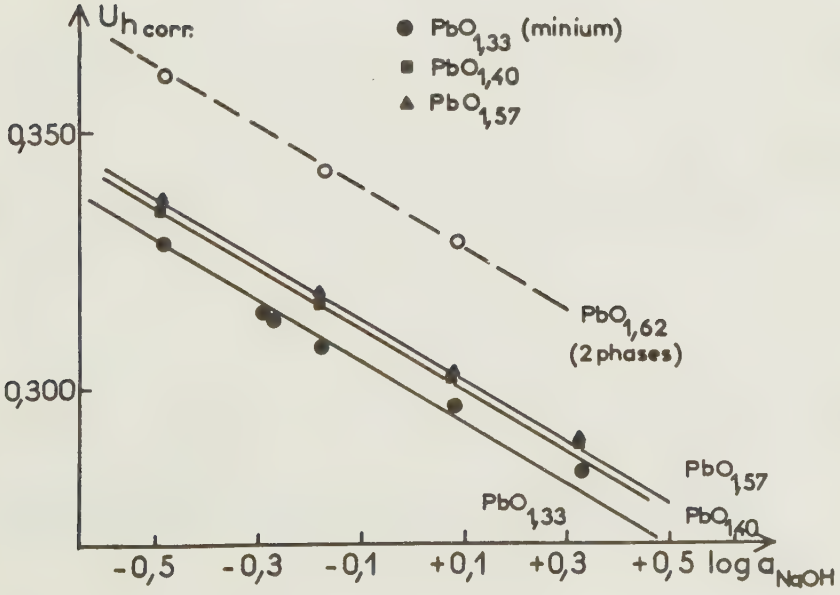

Uh corr.
PbO1,33 (minium)
PbO1,40
PbO1,57
0,350
0,300
PbO1,62
(2 phases)
PbO1,57
PbO1,33
PbO1,40
-0,5
-0,3
-0,1
+0,1
+0,3
+0,5 log aNaOH

Fig17.

2) Enthalpie libre de formation des oxydes intermédiaires

On voit (tableau VII) que dans le domaine de concentration étudié, E est pratiquement constant pour les trois oxydes. Néanmoins on constate que E tend à augmenter avec la concentration en soude. Ceci peut provenir de l'accroissement du potentiel de jonction liquide, négligé dans les calculs, avec la concentration de la soude. Cet accroissement serait alors dû à l'élévation des concentrations en ions $HPbO_2^-$ et $PbO_3^=$ dissous dans l'électrolyte de l'électrode de mesure.

On calcule à l'aide de l'équation (47), sachant que, à 25°C, $\mu^\circ_{\beta\text{-}PbO_2} = -52{,}34$ kcal, $\mu^\circ_{HgO} = -13{,}99$ kcal :

$$\mu^\circ_{PbO_{1,33}} = -49{,}22 \pm 0{,}05 \text{ kcal}$$
$$\mu^\circ_{PbO_{1,40}} = -49{,}76 \pm 0{,}05 \text{ kcal}$$
$$\mu^\circ_{PbO_{1,57}} = -50{,}48 \pm 0{,}05 \text{ kcal}$$

Ces valeurs des potentiels chimiques sont ramenés à un atome-gramme de plomb. La valeur obtenue pour le minium est en bon accord avec la valeur communément admise pour Pb_3O_4 : -147,59 kcal, d'après W.M. LATIMER (43) (soit -49,20 kcal par atome-gramme de plomb), ce qui permet de considérer comme correctes les valeurs nouvelles des enthalpies libres de formation des oxydes intermédiaires.

La réaction à l'électrode est équivalente à la réaction (44a) en milieu alcalin :

$$PbO_{1+x} + 2(1-x)OH^- \rightleftharpoons (1-x)H_2O + \beta\text{-}PbO_2 + 2(1-x)e$$

et on a :

$$U_h = U^\circ_{hB}(x) + 0{,}0296 \log a_{H_2O} - 0{,}059 \log a_{OH^-}$$

La figure 17 montre que la pente des variations de la quantité $U_h - 0{,}0296 \log a_{H_2O}$ en fonction du logarithme de l'activité moyenne de la soude est voisine de la valeur théorique.

	c_{NaOH}	E	U_h	U_h corr.
$PbO_{1,33}$ (minium)	0,464	0,201	0,328	0,328
	0,758	0,201	0,315	0,315
	0,822	0,201	0,314	0,314
	0,986	0,202	0,307	0,308
	1,74	0,204	0,296	0,297
	2,76	0,205	0,283	0,284
$PbO_{1,40}$	0,464	0,209	0,335	0,335
	0,986	0,209	0,316	0,317
	1,74	0,211	0,303	0,304
	2,76	0,211	0,289	0,290
$PbO_{1,57}$	0,464	0,210	0,336	0,336
	0,986	0,211	0,318	0,319
	1,74	0,210	0,302	0,303
	2,76	0,211	0,289	0,290

TABLEAU VII

3) Variation de E avec x

L'expérience a montré que même pour des valeurs de x correspondant à un mélange de deux phases ($x > 0,57$ et $0,40 < x < 0,57$), le potentiel de l'électrode à oxyde varie linéairement avec le logarithme de l'activité de la soude, et avec une pente égale à -0,059 V $\log^{-1}$. A titre d'exemple trois points correspondant au degré d'oxydation x = 0,62 ont été portés sur la figure 17.

La figure 18 montre la variation de E avec x. On constate l'existence d'un pseudo-palier pour $0,40 < x < 0,57$, mettant en évidence la décomposition hétérogène du bioxyde dans cette zone. Nous avons fait figurer, en hachures, les domaines d'homogénéité des métaplombates non stoechiométriques issus de la décomposition thermique de β-PbO_2 d'après Th. KATZ (1).

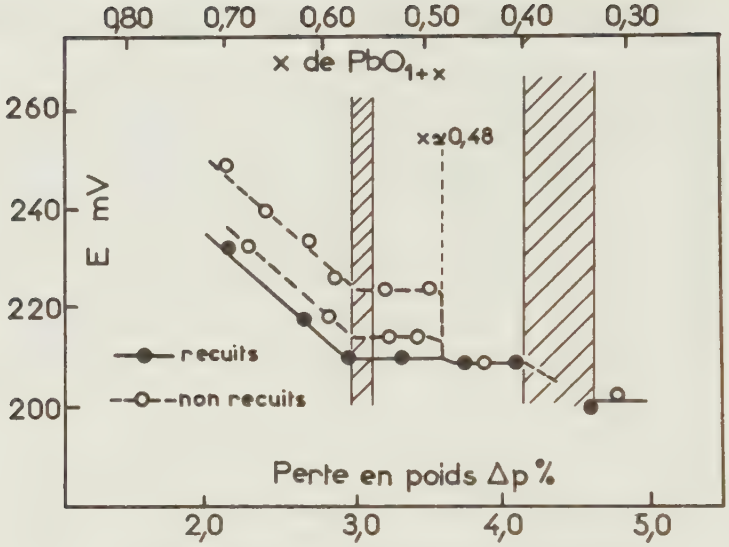


Fig18. Variation de la force électromotrice de la pile étudiée avec x

La composition $PbO_{1,57}$ est bien marquée par une rupture de pente, tant sur les courbes obtenues avec des échantillons trempés sans recuits qu'avec des échantillons recuits. L'effet de trempe est également très sensible, et se manifeste par une brusque discontinuité, pour $x \simeq 0,48$. Cette discontinuité disparaît pratiquement après recuit, la faible discontinuité qui subsiste n'étant pas significative, car de l'ordre de grandeur de l'erreur maximum à admettre sur E, soit environ un millivolt.

D'autre part la signification de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de composition $PbO_{1,40}$ peut être entachée d'inexactitude si contrairement à l'hypothèse qui consiste à le considérer comme stable en solution, celui-ci s'oxyde de telle façon que le potentiel d'électrode mesuré soit en fait celui du couple $PbO_2/PbO_{1,57}$. Les considérations qui suivent (chapitre III) sont basées sur la première hypothèse, car nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle réoxydation. Néanmoins celle-ci pourrait n'être que superficielle, et par conséquent rester inférieure à la sensibilité des méthodes d'analyse.

D'après l'interprétation donnée du potentiel d'électrode (couple $PbO_2/HPbO_2^-$), celui-ci, pour les phases mixtes comme pour les phases homogènes, est proportionnel au cologarithme de $C_{HPbO_2^-}$. L'élévation continue (et sensiblement linéaire) de E pour $x > 0,57$ suggère une évolution de l'état de l'oxyde dans les produits de décompositions partielles. M. PRETTRE et ses collaborateurs (53) ont montré que la surface B.E.T. ne varie pas au cours de la décomposition, donc qu'il n'y a pas fragmentation des microcristallites. Le grain initial β-PbO_2 s'entoure d'une couche d'oxyde inférieur et les premiers germes formés seraient plus riches en oxygène que ne l'est la phase $PbO_{1,57}$. Le potentiel stable d'électrode serait atteint lorsque le potentiel chimique des ions du plomb (II) et du plomb (IV) passés en solution et celui du plomb (II) et du plomb (IV) de ces mêmes ions à la surface du grain seraient devenus égaux (figure 19).

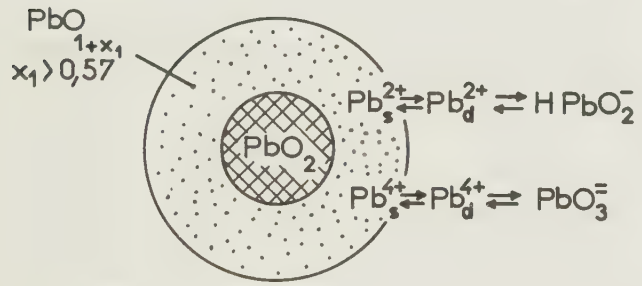


Fig19.

$PbO_{1,57}$ serait alors un oxyde non stoechiométrique qui dériverait d'un oxyde idéal de degré d'oxydation plus élevé. J.S. ANDERSON et M. STERNS (7) ont trouvé avec A. BYSTRÖM (28) une surstructure à 24 atomes de plomb et assignent à l'oxyde la formule idéale $Pb_{12}O_{19}$ (ou $PbO_{1,58}$). Le comportement des électrodes avec $x > 0,57$ semble être en faveur de cette dernière hypothèse sans qu'il soit toutefois possible de préciser s'il s'agit effectivement de la formule ci-dessus.

4) Conclusions

L'oxyde intermédiaire $PbO_{1,57}$ est thermodynamiquement stable

à température ordinaire. Les conclusions de S. GLASSTONE (17), qui mesure un potentiel d'électrode pour le couple oxydo-réducteur PbO_2/Pb_2O_3 de 25 mV inférieur, dans les mêmes conditions, à celui du couple PbO_2/Pb_3O_4, ne sont pas valables pour cet oxyde issu de la décomposition thermique de β-PbO_2. En effet il en résulterait que l'oxyde intermédiaire doit spontanément se dismuter en PbO_2 et en Pb_3O_4 (ou PbO), les affinités des réactions de dismutation étant positives. On peut facilement vérifier qu'elles sont négatives pour les deux formes d'oxydes intermédiaires dont nous avons calculé l'enthalpie libre. Un comportement comme celui que nous avons observé a déjà été signalé par certains auteurs (30) (54) (55) sans que ceux-ci aient entrepris l'étude systématique du système plomb-oxygène.

Il convient néanmoins de remarquer que si nos expériences caractérisent bien la formule chimique et la stabilité thermodynamique de l'oxyde $PbO_{1,57}$, corroborant ainsi les résultats des études cristallographiques, il n'en est pas de même de l'oxyde inférieur. Ce sont au contraire nos interprétations qui, à son sujet, sont basées sur les résultats cristallographiques, surtout en ce qui concerne sa composition chimique. En effet, il nous a été impossible de descendre au-dessous de la composition $PbO_{1,40}$, donc de décomposer l'oxyde en phase homogène, sans faire apparaître les raies de Pb_3O_4 dans les clichés de rayons X. Cette difficulté avait été signalée par Th. KATZ (1), qui réussit néanmoins à préparer des oxydes de composition $PbO_{1,33}$ - $PbO_{1,40}$ exempts de minium en décomposant le carbonate ou l'oxalate de plomb sous atmosphère d'oxygène saturée de vapeur d'eau et en réduisant ensuite l'oxyde obtenu, de composition $PbO_{1,50}$, par de l'hydrogène fortement chargé de vapeur d'eau. Cette étude n'ayant pas été entreprise, aucuns points expérimentaux ne figurent entre x = 0,40 et x = 0,33 sur le diagramme de la figure (18).

Nous attribuons la quasi-égalité des potentiels des couples $PbO_2/PbO_{1,57}$ et $PbO_2/PbO_{1,40}$ au hasard, n'ayant pas pu mettre en évidence la réoxydation de l'oxyde pendant la mesure. Cette interprétation, qui tend à considérer $PbO_{1,40}$ comme stable est étayée par les mesures directes des pressions d'oxygène des différents équilibres entre les oxydes de plomb, mesures qui ont confirmé la stabilité des oxydes intermédiaires $Pb_{12}O_{19}$ et $Pb_{12}O_{17}$ (20) (23) (56). Dans le chapitre suivant nous allons tenter de relier nos résultats à ceux qui découlent de ces mesures.

CHAPITRE III

ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME PLOMB-OXYGENE

I. Grandeurs thermochimiques

Les pressions d'équilibres solide-vapeur de l'oxygène au-dessus des différents systèmes d'oxydes de plomb ne sont pas directement mesurables à température ordinaire, car beaucoup trop faibles. On peut les calculer à partir de l'équation :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{ Log } k_p \qquad (50)$$

où ΔG° représente la variation d'enthalpie libre standard de la réaction et k_p la constante d'action de masse à 25°C. Celle-ci s'identifie à la pression d'équilibre p_{O_2} si la réaction est écrite de manière à ne faire apparaître qu'une mole d'oxygène. On obtient :

$$4{,}7PbO_2 \rightleftharpoons 4{,}7PbO_{1{,}57} + O_2 \qquad \log p_{O_2} = -6{,}3 \pm 0{,}4 \qquad (51\text{-}1)$$

$$11{,}8PbO_{1{,}57} \rightleftharpoons 11{,}8PbO_{1{,}40} + O_2 \qquad \log p_{O_2} = -6{,}2 \pm 0{,}9 \qquad (51\text{-}2)$$

$$28{,}6PbO_{1{,}40} \rightleftharpoons 28{,}6PbO_{1{,}33} + O_2 \qquad \log p_{O_2} = -11 \pm 2 \qquad (51\text{-}3)$$

$$6{,}1PbO_{1{,}33} \rightleftharpoons 6{,}1PbO + O_2 \qquad \log p_{O_2} = -17 \pm 0{,}5 \qquad (51\text{-}4)$$

Ces résultats nécessitent la remarque suivante: à la reproductibilité expérimentale près ($\pm$ 1 mV) la partie de la courbe comprise entre x = 0,57 et x = 0,40 sur la figure 18 a été assimilée à un palier. Ceci revient à considérer que les couples oxydo-réducteurs $PbO_2/PbO_{1{,}57}$ et $PbO_2/PbO_{1{,}40}$ ont le même potentiel normal à $\pm$0,001 V, les enthalpies libres calculées étant de ce fait déterminées à $\pm$ 0,05 kcal.

Il découle de cette observation que les valeurs des pressions d'équilibres calculées pour les équilibres (51-1) et (51-2) sont pratiquement identiques d'une part, et surtout que les domaines d'erreurs se recouvrent.

La figure 20 montre l'aspect du diagramme de phases plomb-oxygène en coordonnées log p_{O_2} - T°C, pour log $p_{O_2} > -1$ et T > 200°C,

d'après W.B. WHITE et R. ROY (20) (56). On y remarque que l'oxyde intermédiaire inférieur $Pb_{12}O_{17}$ possède un domaine étroit d'existence limité par un point triple de coordonnées log $p_{O_2} \simeq 0,25$, soit $p_{O_2} \simeq 1,8$ atm, et $T \simeq 380°C$. Une décomposition thermique conduite à une pression d'oxygène supérieure à 1,8 atmosphères ne doit pas faire apparaître la phase $Pb_{12}O_{17}$. La divergence des résultats de la littérature en ce qui concerne les phases rencontrées au cours de la décomposition thermique du bioxyde de plomb provient certainement de cette particularité du système plomb-oxygène.

Les valeurs approchées à 25°C des enthalpies ΔH des réactions précédentes, et, partant, les enthalpies de formation des oxydes intermédiaires peuvent être calculées en reliant les valeurs des p_{O_2} théoriques à 25°C aux valeurs expérimentales directement mesurées par W.B. WHITE et R. ROY (20) entre 400°C et 600°C. Cette évaluation est justifiée par le bon accord qu'il y a entre le calcul et l'expérience en ce qui concerne le système Pb_3O_4/PbO si on fait l'approximation qu'entre 25°C et 600°C, $\Delta H(T)$ varie peu, donc qu'à toute température dans cet intervalle, $\Delta H(T) \simeq \Delta H°(298°K)$.

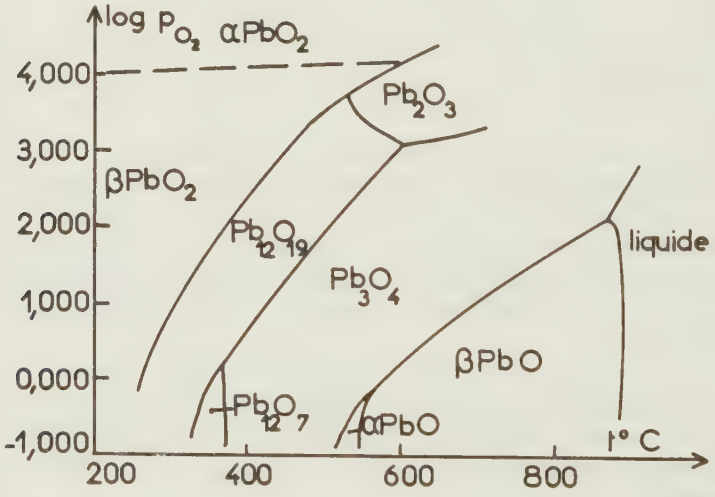


Fig20. Diagramme des phases du système plomb-oxygène d'après R.ROY(56)

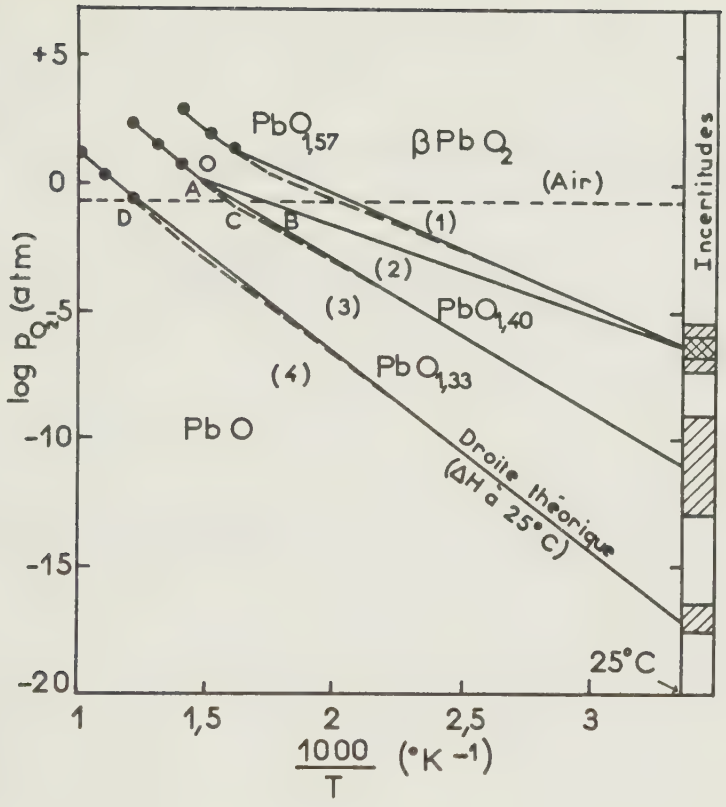


Fig21.
Comparaison entre les valeurs de $\log p_{O_2}$ déduites de nos mesures à 25°C et celles de W.B.WHITE et R.ROY (20) mesurées directement à température élevée.

Dans l'équation de VAN'T HOFF :

$$\log p_{O_2} = - \frac{\Delta H(T)}{2,3RT} + \frac{\Delta S(T)}{2,3} \qquad (52)$$

$\Delta H(T)$ est définie à l'aide de la même convention d'écriture de la réaction que $\Delta G°$ (voir plus haut).

La figure 21 représente le diagramme des phases du système plomb-oxygène en coordonnées d'ARRHENIUS. La droite (4) représentative de l'équilibre Pb_3O_4/PbO a été tracée en joignant le point expérimental correspondant à l'équilibre réalisé à la température la plus basse (750°C) par W.B. WHITE et R. ROY. La pente en est de -7,8. La pente théorique est égale à -8,0 , et $\Delta H°_{calc.}$ = 36 kcal ($\Delta H°_{théor.}$ = 37 kcal).

L'enthalpie de la réaction ne varie donc que de 2,8% en moyenne entre la température ordinaire et 750°C. En admettant qu'il en est de même pour les autres systèmes, nous avons construit de manière analogue les droites représentatives des réactions (1), (2) et (3).

Système	pente	$\Delta H°$ kcal $\pm$ 1kcal	oxyde	$\Delta H°$ molaire kcal	$\Delta S°$ mol. cal/deg.
			PbO_2	-66,12*	18,3*
$PbO_2/PbO_{1,57}$	-4,6	21	$PbO_{1,57}$	-62$\pm$2	17 $\pm$ 1
$PbO_{1,57}/PbO_{1,40}$	-3,7	17	$PbO_{1,40}$	-60$\pm$2	15 $\pm$ 1
$PbO_{1,40}/PbO_{1,33}$	-6,1	28	$PbO_{1,33}$	-58,53*	16,8*
$PbO_{1,33}/PbO$	-7,8	36	PbO	-52,40*	16,4*

* valeurs d'après W.M. LATIMER (43)

TABLEAU VIII

Le tableau VIII donne les valeurs des enthalpies molaires de formation des oxydes intermédiaires ainsi que celles des entropies molaires ainsi calculées. Afin de faciliter leur comparaison dans la

série elles ont été ramenées à l'atome-gramme de plomb, comme cela avait été fait pour les enthalpies libres de formation. On constate que l'enthalpie molaire de formation est d'autant plus négative que l'on passe de PbO à PbO_2. Il en est de même des enthalpies libres molaires de formation. Dans les conditions normales seul l'oxyde PbO_2 est thermodynamiquement stable. Il est facile de voir qu'il en est de même à l'air atmosphérique. Sous pression d'oxygène et à température élevée les oxydes inférieurs sont oxydés. Il convient toutefois de rappeler que l'on n'est jamais arrivé à dépasser de cette manière la composition $PbO_{1,57}$ (30)(20), même sous plusieurs milliers d'atmosphères.

II. Diagramme de M. POURBAIX

Une conséquence de la stabilité thermodynamique des oxydes intermédiaires est qu'ils doivent apparaître sur les diagrammes tension-pH de M. POURBAIX (52), contrairement au composé Pb_2O_3 de S. GLASSTONE (17).

D'autre part à 25°C le potentiel d'un couple oxydo-réducteur MeO_{n_1}/MeO_{n_2} en solution aqueuse de pH donné est identique à celui de l'électrode à oxygène dans le même milieu et dont la pression d'oxygène est égale à la pression théorique d'équilibre au-dessus du système des deux oxydes à la même température. On établit facilement la relation: $U_h^o = 1,227 + 0,0148 \log p_{O_2}$.

Par conséquent les conséquences de la discussion du paragraphe précédent relative à la sensibilité de la méthode et à l'étroitesse du domaine d'existence de la variété $PbO_{1,57}$ à température ordinaire se retrouvent ici, la succession des valeurs des U_h^o étant semblable à celle des valeurs de $\log p_{O_2}$. On calcule :

PbO_2 /$PbO_{1,57}$	$U_h^o = 1,135 \pm 0,006$ V	(53-1)
$PbO_{1,57}$/$PbO_{1,40}$	$U_h^o = 1,137 \pm 0,013$ V	(53-2)
$PbO_{1,40}$/$PbO_{1,33}$	$U_h^o = 1,040 \pm 0,062$ V	(53-3)
$PbO_{1,33}$/PbO	$U_h^o = 0,972 \pm 0,008$ V	(53-4)

Le diagramme tension-pH du plomb a été entièrement recalculé à partir des valeurs des enthalpies libres de formation des oxydes intermédiaires précédemment déterminées (Fig. 22).

Toutes les autres valeurs d'enthalpies libres sont empruntées à W.M. LATIMER (43), sauf celle de l'ion métaplombate $PbO_3^=$ pour lequel cet auteur ne retient aucune valeur. Nous avons utilisé la valeur approchée déduite de nos mesures de solubilité (chapitre V). L'ion orthoplombate PbO_4^{4-} n'intervient dans les équilibres qu'à des valeurs calculées du pH très élevées (supérieures à 20), bien qu'il puisse toutefois apparaître à l'état transitoire au cours de la dismutation de Pb_3O_4 (64). Enfin on ne connaît aucune donnée thermodynamique concernant l'espèce dissoute $Pb(OH)_4$ qui serait présente en faible quantité en équilibre avec le métaplombate, à des concentrations en alcali inférieures à trois moles par litre, (59). Outre $Pb(OH)_4$ on ne prend pas en considération les ions $PbOH^+$, $PbO_2^=$, $HPbO_3^-$, dont les enthalpies libres de formation ne sont pas connues.

Le domaine d'existence des oxydes intermédiaires est limité, vers les potentiels les plus positifs par la réaction 11) et vers les potentiels négatifs par la réaction 9), fig. 22.

CORPS CONSIDERES ET CORPS NON CONSIDERES

	Nombres d'ox.	consi-dérés	non cons.	$\Delta G°$ calc.	Dénominations couleurs, syst. crist.
Corps solides	0	Pb			Plomb, gris, cubique
	+1		Pb_2O		Sous oxyde noir, amorphe
	+2	PbO anh.		a-45250	Ox. plombeux, rouge, quadr.
		PbO anh.		b-45050	Ox. plombeux, jaune, orth.
		PbO hydr.		c-43910	Hydroxyde $Pb(OH)_2$
	+2,67	$PbO_{1,33}$		-49220	Oxyde Pb_3O_4, rouge, quadr.
	+2,80	$PbO_{1,40}$		-49760	Oxyde $Pb_{12}O_{17}$, brun clair
	+3,14	$PbO_{1,57}$		-50480	Oxyde $Pb_{12}O_{19}$, brun foncé
	+4	PbO_2		-52340	Bioxyde, brun, quadr.
Corps dissous	+2	Pb^{2+}		- 5810	Ion plombeux, inc.
			$PbOH^+$		Ion hydroxoplombeux
		$HPbO_2^-$		-81000	Ion hydrogénoplombite
			PbO_2^{--}		Ion plombite
	+4	Pb^{4+}		72300	Ion plombique
			$HPbO_3^-$		Ion hydrogénométaplombate
		$PbO_3^=$		-65200	Ion métaplombate
		PbO_4^{4-}		-67421	Ion orthoplombate
Corps gazeux	-4		PbH_4		Hydrure
	-2	PbH_2		-69500	Hydrure, inc.

REACTIONS ET FORMULES D'EQUILIBRES

Deux corps dissous

Stabilité relative des corps dissous

Z = +2

1) $Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows HPbO_2^- + 3H^+$ $\qquad \log\frac{(HPbO_2^-)}{(Pb^{2+})} = -28,02 + 3pH$

Z = +4

2) $Pb^{4+} + 3H_2O \rightleftarrows PbO_3^= + 6H^+$ $\qquad \log\frac{(PbO_3^{2-})}{(Pb^{4+})} = -24,62 + 6pH$

3) $PbO_3^= + H_2O \rightleftarrows PbO_4^{4-} + 2H^+$ $\qquad \log\frac{(PbO_4^{4-})}{(PbO_3^{2-})} = -39,93 + 2pH$

+2 ⟶ +4

4) $Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2e$ $\quad U° = 1,694 + 0,0295 \log \frac{(Pb^{4+})}{(Pb^{2+})}$

5) $Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 6H^+ + 2e$ $\quad U° = 2,400 - 0,1773pH + 0,0295 \log \frac{(PbO_3^{=})}{(Pb^{2+})}$

6) $HPbO_2^- + H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 6H^+ + 2e$ $\quad U° = 1,572 - 0,0886pH + 0,0295 \log \frac{(PbO_3^{=})}{(HPbO_2^-)}$

Listes des domaines de prédominance relative des corps dissous

1') $Pb^{2+} / HPbO_2^-$ $\quad pH = 9,34$

2') Pb^{4+} / PbO_3^{2-} $\quad pH = 4,10$

3') PbO_3^{2-} / PbO_4^{4-} $\quad pH = 19,97$

4') Pb^{2+} / Pb^{4+} $\quad U° = 1,694$

5') Pb^{2+} / PbO_3^{2-} $\quad U° = 2,400 - 0,1773pH$

6') $HPbO_2^- / PbO_3^{2-}$ $\quad U° = 1,572 - 0,0886pH$

Deux corps solides

Limites des domaines de stabilité des corps solides

0 ⟶ +2

7) $Pb + H_2O \rightleftharpoons PbO + 2H^+ + 2e$

a $U° = 0,248 - 0,0591pH$
b $U° = 0,252 - 0,0591pH$
c $U° = 0,277 - 0,0591pH$

+2 ⟶ +2,67

8) $3PbO + H_2O \rightleftharpoons 3PbO_{1,33} + 2H^+ + 2e$

a $U° = 0,972 - 0,0591pH$
b $U° = 0,959 - 0,0591pH$
c $U° = 0,885 - 0,0591pH$

+2,67 ⟶ +2,80

9) $14,3PbO_{1,33} + H_2O \rightleftharpoons 14,3PbO_{1,40} + 2H^+ + 2e$ $\quad U° = 1,062 - 0,0591pH$

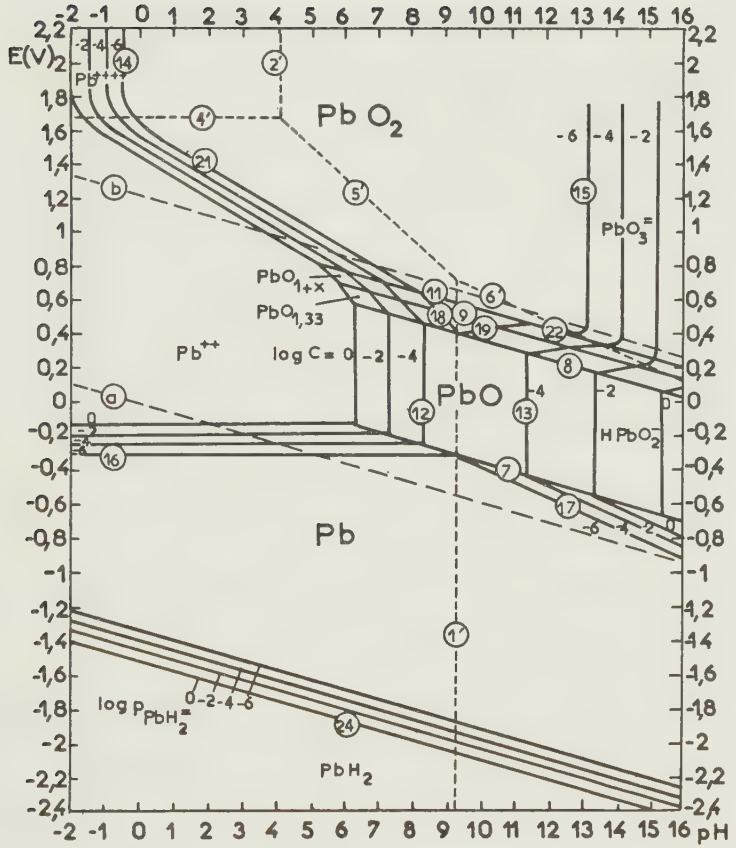


Fig22.
Diagramme d'équilibre tension-pH
du système plomb-eau à 25°C.

+2,80 ⟶ +3,14

10) $5,88PbO_{1,40} + H_2O \rightleftarrows 5,88PbO_{1,57} + 2H^+ + 2e$ $U° = 1,137 - 0,0591pH$

+3,14 ⟶ +4

11) $2,33PbO_{1,57} + H_2O \rightleftarrows 2,33PbO_2 + 2H^+ + 2e$ $U° = 1,135 - 0,0591pH$

Un corps solide et un corps dissous

Solubilité du plomb et de ses oxydes

Z = +2

12) $Pb^{2+} + H_2O \rightleftarrows PbO + 2H^+$

a $\log(Pb^{2+}) = 12,65 - 2pH$

b $\log(Pb^{2+}) = 12,80 - 2pH$

c $\log(Pb^{2+}) = 13,64 - 2pH$

13) $PbO + H_2O \rightleftarrows HPbO_2^- + H^+$

a $\log(HPbO_2^-) = -15,36 + pH$

b $\log(HPbO_2^-) = -15,22 + pH$

c $\log(HPbO_2^-) = -14,38 + pH$

Z = +4

14) $Pb^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^+$ $\log(Pb^{4+}) = -8,26 - 4pH$

15) $PbO_2 + H_2O \rightleftarrows PbO_3^{=} + 2H^+$ $\log(PbO_3^{=}) = -32,13 + 2pH$

0 ⟶ +2

16) $Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$ $U° = -0,126 + 0,0295\log(Pb^{2+})$

17) $Pb + 2H_2O \rightleftarrows HPbO_2^- + 3H^+ + 2e$ $U° = 0,702 - 0,0886pH + 0,0295\log(HPbO_2^-)$

+2 ⟶ +2,67

18a) $3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows 3PbO_{1,33} + 8H^+ + 2e$ $U° = 2,094 - 0,2364pH - 0,0886\log(Pb^{2+})$

+2 ⟶ +2,80

18b) $2,5Pb^{2+} + 1,40H_2O \rightleftarrows 2,5PbO_{1,40} + 7H^+ + 2e$ $U° = 1,920 - 0,207pH - 0,074\log(Pb^{2+})$

+2 ⟶ +3,14

18c) $1,75Pb^{2+} + 2,75H_2O \rightleftarrows 1,75PbO_{1,57} + 5,5H^+ + 2e$ $U° = 1,686 - 0,163pH - 0,052\log(Pb^{2+})$

19a) $3HPbO_2^- + H^+ \rightleftarrows 3PbO_{1,33} + 2H_2O + 2e$

$$U^o = -0,390 + 0,0295pH - 0,0886 \log(HPbO_2^-)$$

19b) $2,5HPbO_2^- + 0,5H^+ \rightleftarrows 2,5PbO_{1,40} + 1,5H_2O + 2e$

$$U^o = -0,150 + 0,0148pH - 0,074 \log(HPbO_2^-)$$

19c) $1,75HPbO_2^- \rightleftarrows 1,75PbO_{1,57} + 0,75H_2O + 0,25H^+ + 2e$

$$U^o = 0,236 - 0,007pH - 0,052 \log(HPbO_2^-)$$

+2 ⟶ +4

20) $PbO + 2H_2O \rightleftarrows PbO_3^= + 4H^+ + 2e$

a $U^o = 2,001 - 0,1182pH + 0,0295 \log(PbO_3^=)$

b $U^o = 1,997 - 0,1182pH + 0,0295 \log(PbO_3^=)$

c $U^o = 1,972 - 0,1182pH + 0,0295 \log(PbO_3^=)$

21) $Pb^{2+} + H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^+ + 2e$

$$U^o = 1,449 - 0,1182pH - 0,0295 \log(Pb^{2+})$$

22) $HPbO_2^- \rightleftarrows PbO_2 + H^+ + 2e$

$$U^o = 0,621 - 0,0295pH - 0,0295 \log(HPbO_2^-)$$

+2,67 ⟶ +4

23a) $1,5PbO_{1,33} + 2,5H_2O \rightleftarrows 1,5PbO_3^= + 5H^+ + 2e$

$$U^o = 2,552 - 0,1477pH + 0,0443 \log(PbO_3^{2-})$$

+2,80 ⟶ +4

23b) $1,67PbO_{1,40} + 2,67H_2O \rightleftarrows 1,67PbO_3^= + 5,34H^+ + 2e$

$$U^o = 2,440 - 0,158pH + 0,049 \log(PbO_3^=)$$

+3,14 ⟶ +4

23c) $2,33PbO_{1,57} + 3,33H_2O \rightleftarrows 2,33PbO_3^= + 6,66H^+ + 2e$

$$U^o = 3,346 - 0,197pH + 0,069 \log(PbO_3^=)$$

Un corps solide et un corps gazeux
Stabilité relative du plomb et de son hydrure

$-2 \longrightarrow 0$

24) $PbH_2 \rightleftharpoons Pb + 2H^+ + 2e$ $\quad U^\circ = -1,507 - 0,0591pH - 0,0295 \log p_{PbH_2}$

CHAPITRE IV

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES IONS HYDROGENOPLOMBITES ET METAPLOMBATES

I. Introduction

1) Généralités

La dissolution des oxydes de plomb dans les solutions alcalines est mal connue. Les enthalpies libres standards de formation des oxydes précédemment déterminées permettent de prévoir leur solubilité en solution alcaline, à condition toutefois de connaître également les enthalpies libres de formation des ions complexes de Pb(II) et de Pb(IV) dans ce milieu ainsi que leurs facteurs d'activité. Avant d'aborder l'étude de la solubilité des oxydes de plomb $PbO_{1,33}$ (minium), $PbO_{1,57}$ et β-PbO_2, (chapitre V), il a été nécessaire de mettre au point une méthode d'analyse permettant de différencier et de doser ces ions. Nous proposons une méthode de dosage polarographique. La mise au point de cette méthode, sur la base des travaux de D.M.KERN (59), nous a permis, en outre, d'étudier la cinétique de réduction de l'ion métaplombate $PbO_3^{=}$ sur cathode de mercure en interprétant les courbes polarographiques par la théorie approchée de P. DELAHAY (60) et par la théorie rigoureuse de J. KOUTECKÝ (61).

2) Partie expérimentale

a) Solutions

Les solutions sont préparées à partir de l'oxyde de plomb PbO Merck, p.a. L'eau distillée a été bipermutée et redistillée sur permanganate de potassium afin d'oxyder toute trace de substance réductrice après passage sur les échangeurs d'ions.

La solution de Pb(II) a été préparée par dissolution de 5,60 g de PbO dans 250 ml de soude 10M, puis étendue de manière à obtenir une solution 5M en soude, et titrant 0,05 iong l^{-1}.

Les solutions de soude ont toutes été préparées par dilution d'une solution 1 à 1 mère.

La solution mère de Pb(IV) a été préparée par oxydation anodique (16) d'une solution de plombite 0,1M en soude 10M. Dans un bécher de polyéthylène on introduit une anode de platine de grande surface (60 cm^2) et une cathode de platine de 1 cm^2, contenue dans un tube de verre fermé en son extrêmité inférieure par un fritté, permettant le passage du courant. Le compartiment cathodique est rempli de soude 10M. Toutefois on ne peut empêcher une migration des ions plombites à travers le verre fritté. Au cours de l'électrolyse conduite sous une tension de 20 à 30 Volts avec une densité de courant de 0,030 Acm^{-2} pendant 28 heures, il se dépose du plomb spongieux sur la cathode et l'hydrogène se dégage. Un précipité abondant blanc de plombate de sodium se forme dans le compartiment anodique en même temps que se dégage de l'oxygène. La solution s'échauffe fortement. En fin d'électrolyse on étend à 500 ml la solution, ce qui dissout le plombate de sodium. La solution finale, qui est cinq fois molaire en soude, est dosée par ampérométrie.

b) Dosage ampérométrique de l'ion métaplombate

Les sels arsénieux sont titrés ampérométriquement par le tétracétate de plomb dans l'acide acétique glacial (65). Inversement le titrage du Pb(IV) en milieu alcalin est possible, car dans ces conditions, ni As(III) et ni As(IV) ne sont réductibles à l'électrode à goutte de mercure. La réduction se fait suivant la réaction :

$$As(III) + Pb(IV) \longrightarrow As(V) + Pb(II)$$

La figure 23 montre une courbe de titrage. Le potentiel imposé est de -1,65V/ECS. La solution mère doit être retitrée de temps en temps, car il se forme lentement un précipité brun de bioxyde de plomb, la solution étant sursaturée. En cinq mois le titre en Pb(IV) dissous a varié de 5% environ, mais le degré d'oxydation reste parfaitement stable.

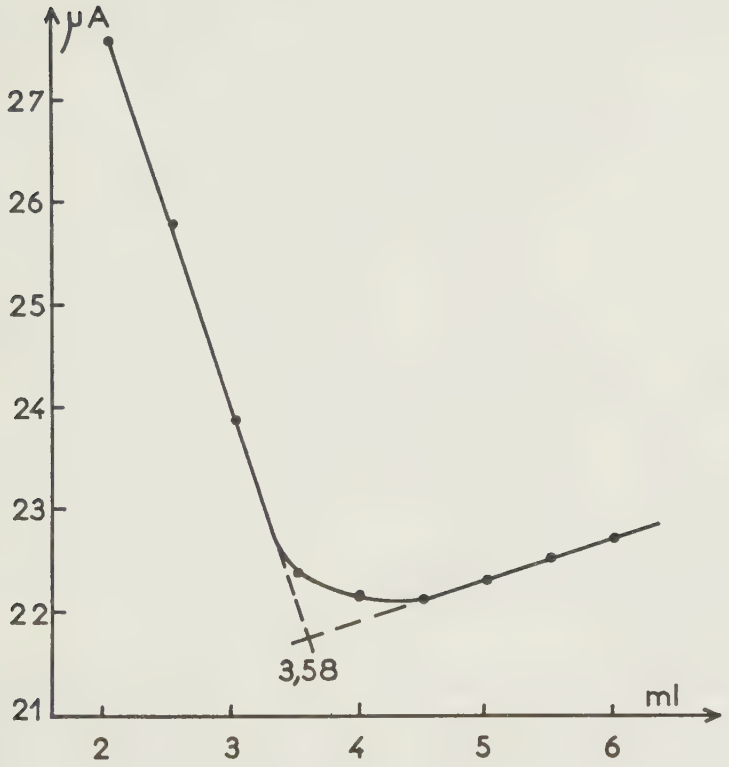


Fig23. Dosage ampérométrique de Pb(IV) par une solutions arsénieuse 0,05M.

c) Appareillage

Le polarographe employé est du type "TACUSSEL" à trois électrodes, muni d'un enregistreur "SEFRAM" à suiveur de spot. L'électrode de référence est une électrode commerciale au calomel saturé dont la solution de chlorure de potassium était fréquemment renouvelée.

Le capillaire utilisé est tel que entre -0,8 et -1,7 V/ECS le débit m de mercure varie de 3,45 à 3,78 mg s^{-1} et le temps de

goutte σ de 2,97 à 1,75 s. La correction de hauteur de mercure, établie à l'aide des valeurs du tableau IX, varie, dans le même intervalle, de 1,42 cm à 1,64 cm.

$U_{V/ECS}$	$m^{2/3}t^{1/6}$
-0,80	2,75
-1,00	2,74
-1,20	2,72
-1,50	2,69
-1,70	2,67

TABLEAU IX

Variation de $m^{2/3}t^{1/6}$ avec la tension d'électrolyse

II. Cas de l'ion hydrogénoplombite

1) Généralités

Comme l'avait déjà observé D.M. KERN (59) l'expérience (figure 24) montre que la linéarité de la variation du potentiel de demi-vague $U_{\frac{1}{2}}$ avec le logarithme de la concentration c de la soude ne subsiste pas au-delà de c = 0,1. Le changement de pente ne peut s'interpréter comme une augmentation du degré de complexion du plomb car une telle augmentation devrait correspondre au contraire à une diminution de la valeur algébrique de la dérivée $\frac{dU_{\frac{1}{2}}}{dLogc}$. Il faut plutôt penser, dans des milieux aussi concentrés en agent complexant, et dans lesquels on ne peut maintenir constante la force ionique, à une diminution de la constante de vitesse k_f de la réaction :

$$HPbO_2^- + H_2O + Hg + 2e \longrightarrow Pb(Hg) + 3OH^-$$

On obtient dans ce domaine de concentration en NaOH des vagues polarographiques quasi-réversibles, au sens de DELAHAY (60),

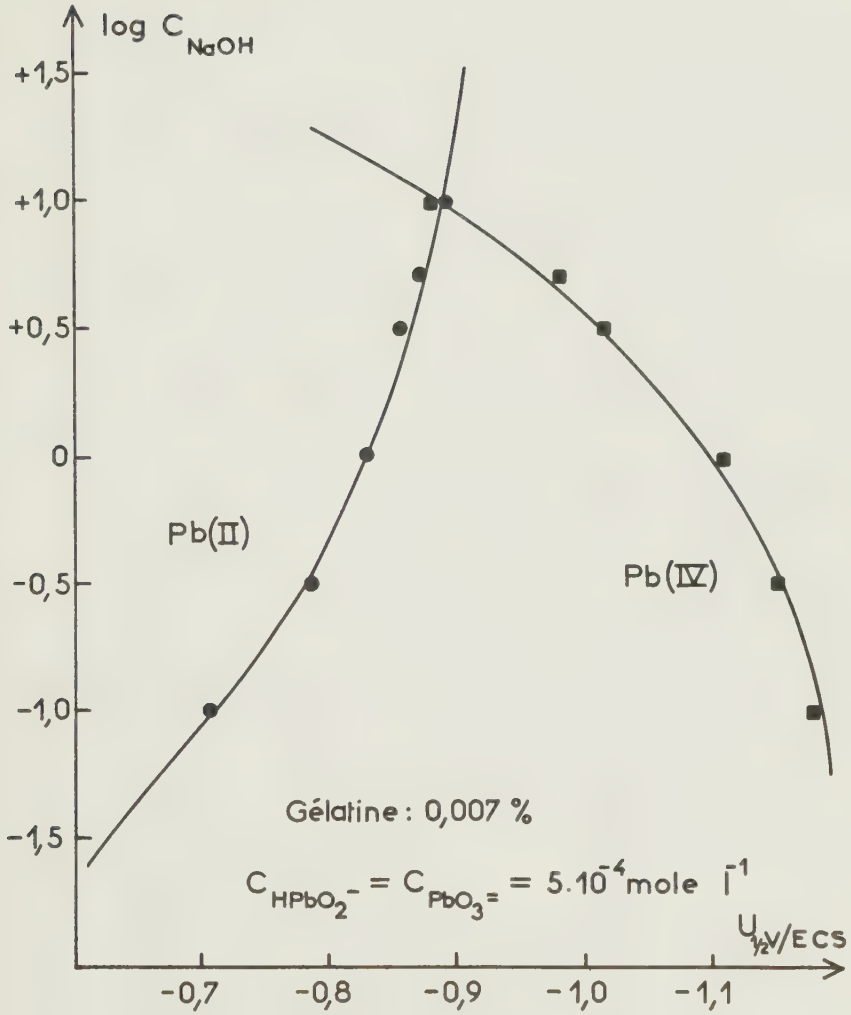


Fig24. Variation du potentiel de demi-vague avec log c_{NaOH}

c'est-à-dire que l'on a $2\ 10^{-5} < k_{s,h} < 2\ 10^{-2}$, cm s^{-1}. En milieu NaOH 5M la courbe $\log_{10} \frac{\bar{i}}{i_d - \bar{i}} = f(U)$ n'est plus tout à fait une droite et au voisinage de $\bar{i} = \frac{i_d}{2}$ sa pente vaut $-0,045\ V^{-1}$. Elle diffère de la valeur théorique, -0,0296, obtenue jusqu'en solution NaOH 0,5M (concentration en gélatine 0,01%).

La figure 25 montre l'influence de la concentration de la gélatine sur $U_{1/2}$. Le déplacement est de -25mV quand la concentration passe de 0,002% à 0,07%. Il est toutefois à noter que cette influence est beaucoup moins négligeable qu'en milieu très acide (66) et surtout qu'entre pH 3 et 13. L'influence sur la hauteur du palier de diffusion est inférieure à 1% dans les mêmes conditions.

2) Variation de $\bar{i}_d$ avec h_{corr}.

Pour six valeurs de h_{corr}, hauteur corrigée de la colonne de mercure, comprises entre 40,9 et 67,6 cm on obtient une variation linéaire du courant limite $\bar{i}_d$ avec $\sqrt{h_{corr}}$, tableau X, figure 26, ($c_{HPbO_2^-} = 3,4\ 10^{-3}$ iong l^{-1}, NaOH 5M, 0,01 % gélatine). On a la relation $\bar{i}_d = 2,42 \sqrt{h_{corr}} + 0,80$, relation conforme aux prévisions de la théorie (60), et qui indique que le palier de courant est dû uniquement à la diffusion des espèces réagissantes vers l'électrode.

$\sqrt{h_{corr}}$	$\bar{i}_{dPb(II)}$	$\bar{i}_{dPb(IV)}$
6,40	17,8	28,2
6,96	18,9	30,1
7,25	19,7	31,4
7,58	20,7	32,7
7,91	21,4	34,0
8,22	22,2	35,3

TABLEAU X

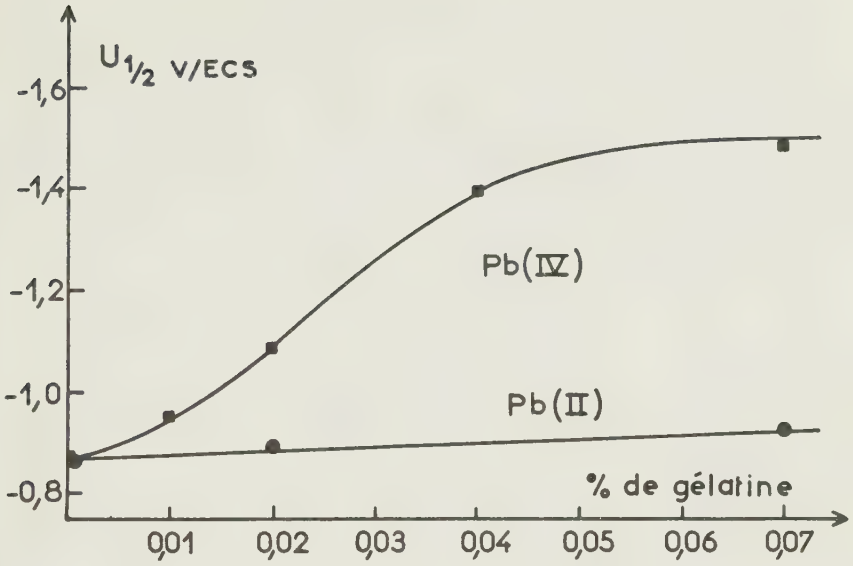

$U_{1/2}$ V/ECS
-1,6
-1,4
-1,2
-1,0
-0,8
Pb(IV)
Pb(II)
% de gélatine
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07

Fig25.

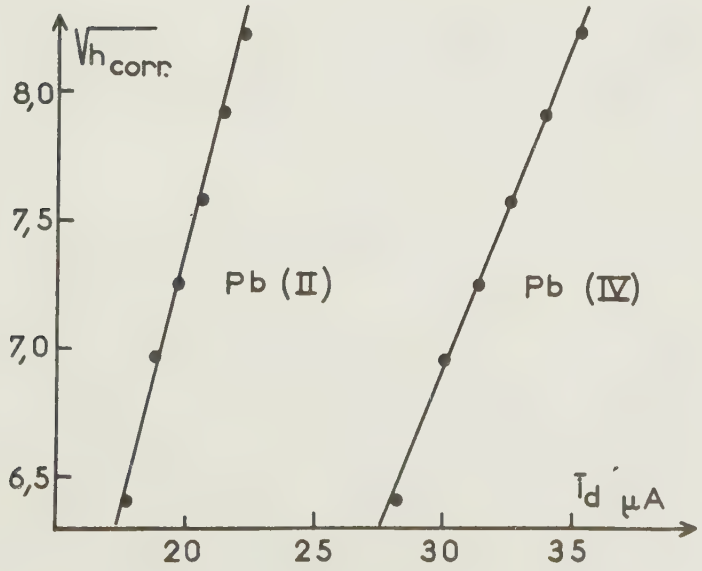

$\sqrt{h_{corr.}}$
8,0
7,5
7,0
6,5
Pb (II)
Pb (IV)
I_d µA
20
25
30
35

Fig26.

3) Influence de la concentration en ions $HPbO_2^-$

$U_{1/2}$ décroît linéairement avec le logarithme de $C_{HPbO_2^-}$, avec une pente de 29,5mV par unité de logarithme entre 1,3 10^{-3} et 4,5 10^{-4} iong l^{-1}, puis avec une pente de 9,6mV par unité de logarithme pour des concentrations inférieures (NaOH 5M, 0,01% gélatine), comme on peut le voir à l'aide du Tableau XI et de la figure 27.

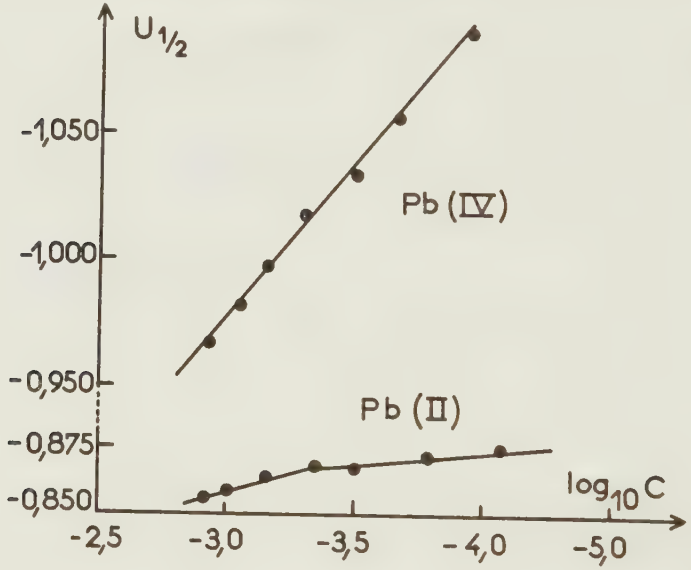


Fig27.

$U_{1/2}$ V/ECS	log $c_{HPbO_2^-}$	$U_{1/2}$ V/ECS	log $c_{PbO_3^=}$
-0,855	-2,91	-0,968	-2,93
-0,858	-3,00	-0,982	-3,05
-0,863	-3,16	-0,998	-3,15
-0,868	-3,35	-1,018	-3,30
-0,868	-3,52	-1,034	-3,49
-0,872	-3,80	-1,058	-3,66
-0,875	-4,08	-1,080	-3,99

TABLEAU XI

Gélatine 0,01 %		Gélatine 0,05 %	
$c_{PbO_3^=}$ X 10^4	$\bar{I}_d$ µA	$c_{PbO_3^=}$ X 10^4	$\bar{I}_d$ µA
0,60	0,72	0,45	0,40
1,14	1,37	0,56	0,54
2,21	2,56	0,85	0,80
3,22	3,64	1,09	1,16
5,06	5,70	1,25	1,16
7,09	8,14	1,78	1,64
8,87	10,14	2,12	2,30
11,84	14,30	2,22	2,28
-	-	2,71	2,86
$c_{HPbO_2^-}$ X 10^4	$\bar{I}_d$ µA	$c_{HPbO_2^-}$ X 10^4	$\bar{I}_d$ µA
0,84	0,54	1,24	0,70
1,60	1,00	2,96	1,84
3,09	1,94	4,32	2,70
4,50	2,88	6,80	4,32
7,07	4,52	10,42	6,56
9,91	6,30	11,98	7,68
12,39	7,90	-	-

TABLEAU XII

4) Constante de diffusion en soude 5M

La relation entre $\bar{I}_d$ et la concentration en ions $HPbO_2^-$ est linéaire (Tableau XII, figure 28). En utilisant la méthode des moindres carrés on détermine avec exactitude, pour des concentrations en gélatine comprises entre 0,01% et 0,05% :

$$\frac{\bar{I}_d}{C} = 6{,}38\ 10^3 \pm 0{,}06\ 10^3\ \mu A\ \text{iong}^{-1}\ l$$

5) Coefficient de diffusion en soude 5M

On obtient ce coefficient à partir de l'équation classique :

$$\frac{\bar{i}_d}{C} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\left(1 + \frac{39D^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right) \qquad (54)$$

dans laquelle n = 2, m = 3,73 ± 0,06 mg s^{-1} et t = 2,09 ± 0,02 s , à U = -1,5 V/ECS en soude 5M (0,01% gélatine).

$$D_{HPbO_2^-} = 0,34\ 10^{-5} \pm 0,03\ 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$$

Ce coefficient vaut, à dilution infinie, 0,98 10^{-5} cm^2 s^{-1} pour l'ion simple Pb^{2+} (62).

III. Cas de l'ion métaplombate $PbO_3^=$

1) Généralités

La figure 24 montre que la réduction du métaplombate se fait à des potentiels d'autant plus positifs que la concentration en soude est élevée, contrairement à ce qui se produit pour l'ion hydrogénoplombite. Sur la figure 29 ont été portées en pointillés les allures schématiques des courbes théoriques, en solution NaOH 5M, correspondant aux différentes réactions de réduction susceptibles de se produire à l'électrode à goutte de mercure dans l'hypothèse où elles seraient toutes réversibles (rapides), au sens de DELAHAY (60), c'est-à-dire dans l'hypothèse où leurs constantes de vitesse $k_{s,h}$ seraient supérieures à 2 10^{-2} cm s^{-1}. En trait plein l'allure des courbes expérimentales montre que la réduction de l'ion métaplombate est extrêmement lente et présente une forte surtension η . La surtension η varie comme le cologarithme de la constante de vitesse k_f. Cette constante, à un potentiel U donné, croît, dans ce cas, avec la concentration en NaOH, comme le montre la pente positive de la variation expérimentale de $U_{1/2}$ avec le logarithme de la concentration de la soude, fig. 24.

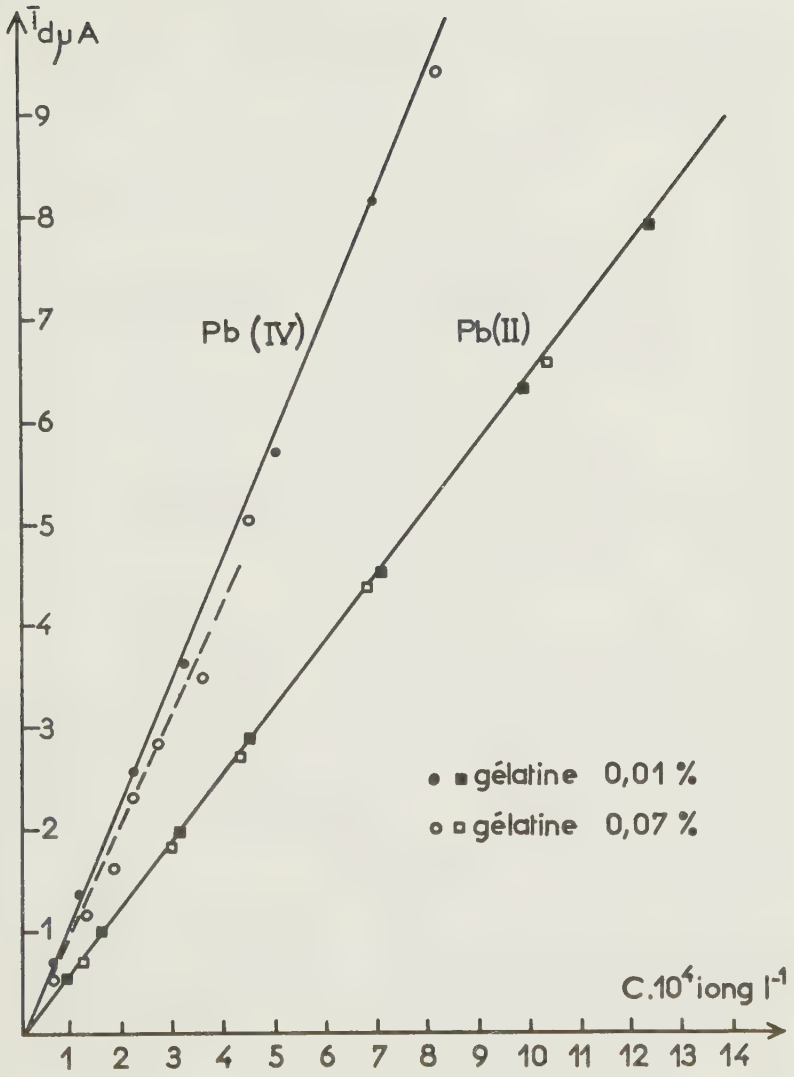


Fig28.
Variation du courant de diffusion
avec la concentration en soude 5M

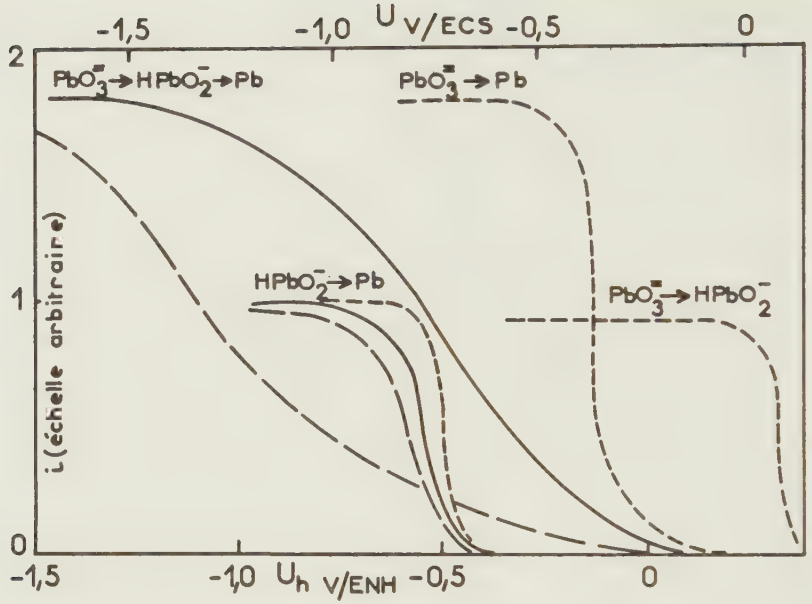


Fig29.

L'allure du polarogramme est de plus modifiée selon le domaine de concentration en soude. On distingue trois régions (figure 30):

$0,1 < cNaOH < 3$: on observe trois paliers de courant. D.M. KERN (59) a montré que le premier palier était la conséquence d'un courant cinétique dû à la réduction des molécules du complexe neutre dissous $Pb(OH_4)$ en équilibre avec le métaplombate.

$3 < cNaOH < 10$: le courant cinétique a disparu : il n'apparaît qu'une vague de réduction du métaplombate en plomb. C'est le domaine propre aux applications analytiques (dosage de $PbO_3^=$ seul ou des mélanges $PbO_3^=$ et $HPbO_2^-$ (voir chapitre V).

$10 < cNaOH$: la vague se scinde en deux, car à ces concentrations le plomb divalent est réduit avant le plomb tétravalent : on tend vers une réduction rapide de $PbO_3^=$. Cette séparation permet de supposer que, même aux concentrations inférieures, la réduction de $PbO_3^=$ se fait en deux étapes successives, ce qui est important pour l'interprétation mathématique de la vague de réduction en soude 5M, et pour le calcul de la constante de vitesse et du coefficient de partage de la réaction. La première étape est lente, ou irréversible, et correspond à la

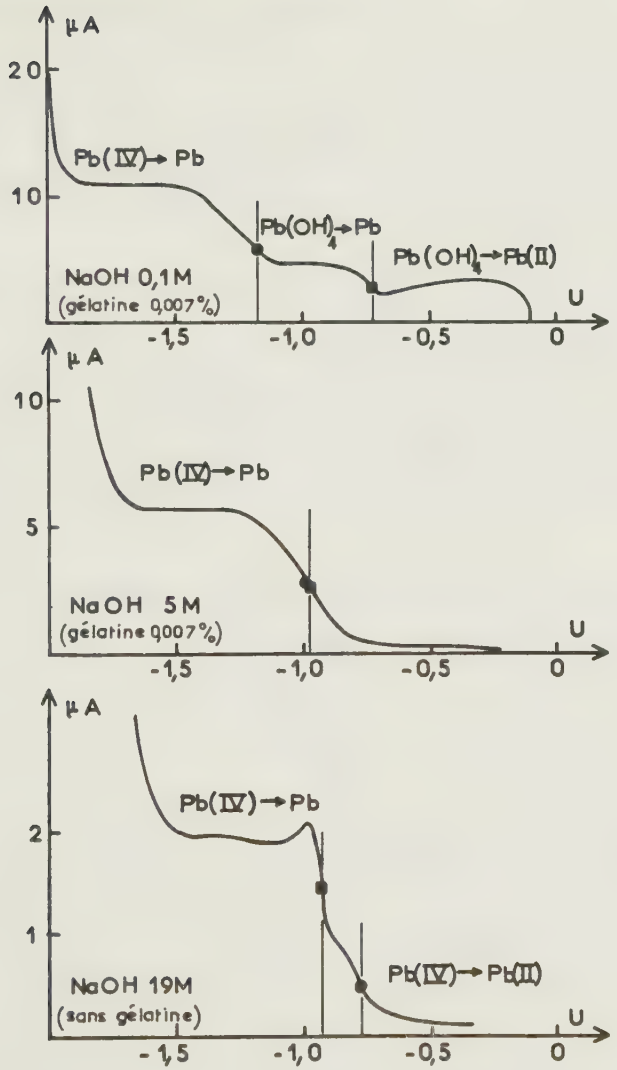


Fig30. Polarogrammes expérimentaux

réduction de Pb(IV) en Pb(II); la seconde est quasi—réversible et correspond à la réduction de Pb(II) en Pb métal.

La surtension croît considérablement avec la concentration de gélatine introduite dans la solution (figure 25), ce qui a pour effet de translater la droite $U_{1/2} = f(\log (c_{NaOH}))$ vers des potentiels plus négatifs. Cet effet est caractéristique d'une réduction lente, ou irréversible.

2) Variation de $\bar{i}_d$ avec h_{corr} (tableau X, figure 26)

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'ion hydrogénoplombite ($c_{PbO_3^{\equiv}} = 3,4\ 10^{-3}$ iong l^{-1}) $\bar{i}_d = 3,90\sqrt{h_{corr}} + 0,80$. Le palier de courant, aux concentrations de soude supérieures à 3M, est un courant de diffusion pur, ce qui est conforme à la théorie (60).

3) Influence de la concentration en $PbO_3^{\equiv}$ (tableau XI, figure 27)

$U_{1/2}$ varie considérablement avec le logarithme de $c_{PbO_3^{\equiv}}$. Entre $1,2\ 10^{-3}$ et $2,2\ 10^{-4}$ iong l^{-1} $U_{1/2}$ décroît linéairement avec une pente de 124mV par unité de logarithme. Cette forte variation est caractéristique des réductions polarographiques lentes.

4) Constante de diffusion en soude 5M

L'expérience donne une relation linéaire entre le courant de diffusion et la concentration en ions. On calcule à partir des résultats expérimentaux (figure 28) :

$$\frac{\bar{i}_d}{C} = 11,9\ 10^3 \pm 0,3\ 10^3\ \mu A \text{iong}^{-1}\ l \quad (0,01\ \% \text{ gélatine})$$

$$\frac{\bar{i}_d}{C} = 10,8\ 10^3 \pm 1,3\ 10^3\ \mu A \text{iong}^{-1}\ l \quad (0,05\ \% \text{ gélatine})$$

On constate que la reproductibilité est beaucoup moins bonne aux fortes concentrations en gélatine.

5) Coefficient de diffusion en soude 5M

Le palier de courant étant dû à la diffusion pure, on peut calculer D de la même façon qu'on l'a fait pour l'ion hydrogénoplombite.

$$D_{PbO_3^=} = 0,22\ 10^{-5} \pm 0,02\ 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}\ (0,01\%\ gélatine)$$

IV. Etude cinétique de la réaction: Pb(IV) + 2e ⟶ Pb(II) en soude 5M

1) Réduction totalement irréversible à l'électrode à goutte de mercure: mise en équation

La diffusion des espèces réagissantes à l'électrode à goutte de mercure est régie par la deuxième loi de FICK corrigée par un terme additionnel qui tient compte de l'expansion de la goutte de mercure et de la contraction de la couche de diffusion.

Si $C_O(x,t)$ et $C_R(x,t)$ sont les concentration des espèces oxydée O et réduite R, supposées toutes deux solubles et donnant lieu à la réaction :

$$O + ne \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R \qquad (55)$$

n étant le nombre d'électrons échangés, k_f et k_b les constantes de vitesses de la réaction de réduction et de la réaction d'oxydation, on a, ((67) à (72)) :

$$\frac{\delta C_O(x,t)}{\delta t} = D_O \frac{\delta^2 C_O(x,t)}{\delta x^2} + \frac{2}{3}\frac{x}{t}\frac{\delta C_O(x,t)}{\delta x} \qquad (56)$$

$$\frac{\delta C_R(x,t)}{\delta t} = D_R \frac{\delta^2 C_R(x,t)}{\delta x^2} + \frac{2}{3}\frac{x}{t}\frac{\delta C_R(x,t)}{\delta x} \qquad (57)$$

D_O et D_R sont les constantes de diffusion de O et de R.

Les gradients de concentration à la surface de la goutte

sont fonction des concentrations $C_O(0,t)$ et $C_R(0,t)$ et du potentiel imposé U.

La vitesse de réduction par unité de surface est, pour une réaction du premier ordre :

$$-\frac{dN_O}{dt} = k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) \qquad (58)$$

N_O représentant le nombre de moles ou d'ions de l'espèce oxydée O transformées en 1 seconde sur 1 cm^2. La diffusion étant le seul mode de transport, on a d'après la première loi de FICK :

$$\frac{dN_O}{dt} = -D_O \frac{\delta C_O(0,t)}{\delta x} \qquad (59)$$

Si A est la surface de l'électrode, l'intensité du courant d'électrolyse est :

$$i = nFAD_O \frac{\delta C_O(0,t)}{\delta x} = nFA \left[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)\right] \qquad (60)$$

avec :

$$k_f = k_{s,h} \exp \left[-\alpha\, nf(U - U^o)\right] \qquad (61)$$

$$k_b = k_{s,h} \exp \left[(1-\alpha) nf(U - U^o)\right] \qquad (62)$$

$k_{s,h}$ est la constante de vitesse des réactions d'oxydation et de réduction quand l'équilibre électrochimique est réalisé dans des conditions telles que $C_O = C_R$, et donc telles que $U = U^o$. On a alors $k_f = k_b = k_{s,h}$, qui caractérise ainsi la cinétique de la réaction considérée (73). En toute rigueur le potentiel normal U^o doit être remplacé par une valeur de potentiel légèrement différente si on tient compte de ce que en général $D_O \neq D_R$ et $f_O \neq f_R$ (facteurs d'activité). L'erreur ainsi introduite est en général négligeable et on peut sans inconvénient utiliser le potentiel normal dans l'expression de k_f et de k_b.

Aux expressions des deux lois de FICK et de la loi cinétique, (équations (56), (57), (58) et (59)), il faut ajouter les conditions

particulières :

$$t = 0 \quad C_O(x,0) = C_O \qquad t > 0 \quad C_O(\infty,t) = C_O$$
$$C_R(x,0) = C_R \qquad\qquad C_R(\infty,t) = C_R \qquad (63)$$

et $$D_O \frac{\delta C_O(0,t)}{\delta x} + D_R \frac{\delta C_R(0,t)}{\delta x} = 0$$

Cette dernière condition exprime le fait que la somme des flux de O et de R est nulle à tout instant à la surface de l'électrode.

J. KOUTECKÝ (61) a résolu rigoureusement le problème et donne l'expression du courant instantané d'électrolyse en fonction du potentiel imposé en introduisant une fonction $\Phi(\lambda)$, dans laquelle λ est le paramètre sans dimensions :

$$\lambda = k_f D_O^{-1/2} t^{1/2} + k_b D_R^{-1/2} t^{1/2} \qquad (64)$$

$\simeq k_f D_O^{-1/2} t^{1/2}$ dans le cas d'une réaction très lente (ou très irréversible) pour laquelle k_b est très rapidement négligeable devant k_f en fonction de la surtension. La fonction $\Phi(\lambda)$ est une série mathématique. Avant de discuter la solution rigoureuse de J. KOUTECKÝ il est préférable d'examiner la solution approchée de P. DELAHAY (60) qui est aisément dérivable et qui permet une première analyse de la vague polarographique.

2) Solution de P. DELAHAY : elle consiste à résoudre le système d'équations différentielles précédent sans tenir compte du terme correctif d'expansion de la goutte de mercure dans l'expression de la seconde loi de FICK, (équations (56) et (57)). La résolution du problème à l'aide des transformations de LAPLACE, conduit à l'expression mathématique de $C_O(x,t)$ à partir de laquelle il est aisé d'obtenir i, (équation (60)). Cette procédure revient à considérer dans un premier temps que l'électrode est plane, de surface A, et que la diffusion est linéaire.

Il vient :

$$i = nFAC_0 k_f \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda \qquad (65)$$

avec $\lambda = k_f D_0^{-1/2} t^{1/2}$, (voir plus haut). La fonction $\operatorname{erfc}\lambda$ est le complément à 1 de la fonction d'erreur :

$$\operatorname{erfc} \lambda = 1 - \operatorname{erf} \lambda = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\lambda} e^{-z^2} dz \qquad (66)$$

Le courant instantané i peut également se mettre sous la forme :

$$i = \pi^{-1/2} nFAD_0^{1/2} t^{-1/2} \sqrt{\pi} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda \qquad (67)$$

La fonction $\sqrt{\pi} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc}\lambda$ se développe en série quand $\lambda \to \infty$, donc quand $k_f \longrightarrow \infty$

$$\sqrt{\pi} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda = 1 - \frac{1}{2\lambda} + \frac{3}{4\lambda^4} - \ldots. \qquad (68)$$

et tend donc vers 1 quand λ croît. Le développement en série peut être utilisé dès que $\lambda > 1$.

Quand k_f est infini, (donc λ), on doit retrouver l'équation d'ILKOVIČ dans le cas de la réduction polarographique à l'électrode à goutte de mercure. La transposition du cas de la diffusion linéaire plane à une électrode de surface constante (cas précédent), à celui de l'électrode à goutte peut donc se faire en première approximation par analogie formelle avec l'équation d'ILKOVIČ.

L'expression du courant instantané devient alors :

$$i = 708\ n\ C_0\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ D_0^{1/2} \sqrt{\pi} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda \qquad (69)$$

avec i en microampères, C_0 en moles l^{-1}, m en mg s^{-1}, t en secondes et D_0 en $cm^2\ s^{-1}$.

Pour une surtension élevée, k_f croît, donc λ et le courant

instantané tend vers le courant limite instantané de diffusion i_d :

$$i_d = 708\ n\ C_0\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ D_0^{1/2} \qquad (7P)$$

donc en tout point de la vague on a :

$$\frac{i}{i_d} = \sqrt{\pi}\ \lambda \exp \lambda^2\ \mathrm{erfc}\lambda \qquad (71)$$

Cette équation convient en première approximation pour une réduction totalement irréversible, c'est-à-dire telle que $k_{s,h} < 3\ 10^{-5}$ cm s^{-1}. P. DELAHAY (60) propose de désigner par le terme "quasi réversible" les réductions polarographiques telles que $3\ 10^{-5} < k_{s,h} < 2\ 10^{-2}$ cm s^{-1}, la réduction pouvant être considérée comme réversible pour les valeurs de $k_{s,h} > 2\ 10^{-2}$ cm s^{-1}.

Une vague totalement irréversible est telle qu'en tout point, c'est-à-dire pour toute valeur de U, le courant instantané de la réduction réversible équivalente (c'est-à-dire ayant mêmes U°, D_O, D_R, mais $k_f > 2\ 10^{-2}$ cm s^{-1}) serait le courant limite instantané de diffusion (voir schéma de la figure 31). Par rapport à la vague de réduction réversible équivalente, le potentiel de demi-vague $U_{1/2}$ est fortement abaissé vers des potentiels plus négatifs. Il n'a plus dans ce cas de signification thermodynamique.

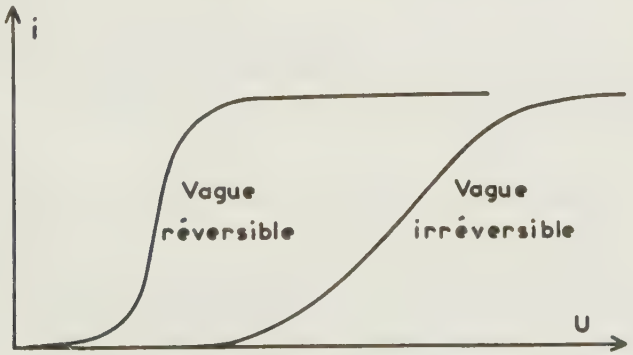


Fig31.

Si dans l'équation (71) on remplace t par σ temps de goutte, on obtient le courant maximum instantané limite, et l'équation devient:

$$\frac{i_m}{i_{dm}} = \sqrt{\pi}\,\lambda \exp \lambda^2 \operatorname{erfc}\lambda = F(\lambda) \qquad (72)$$

On peut à partir de cette équation calculer la pente de la courbe expérimentale représentative de la fonction :

$$\log \frac{i_{dm} - i_m}{i_m} = P(U) \qquad (73)$$

On trouve aisément que :

$$p(\lambda) = \frac{d \log_{10} \frac{i_{dm} - i_m}{i_m}}{dU} = \alpha n \frac{f}{2,302} \left[\frac{1+2\lambda^2 - \frac{2\lambda^2}{F(\lambda)}}{1 - F(\lambda)} \right] \qquad (74)$$

avec $f = \frac{F}{RT}$.

Lorsque λ tend vers 0, c'est-à-dire sur le pied de la vague, $p(\lambda)$ tend vers $(\alpha n) \frac{f}{2,302}$, alors que lorsque λ tend vers l'infini, vers le haut de la vague, $p(\lambda)$ tend vers $2(\alpha n) \frac{f}{2,302}$. En particulier au potentiel $U_{1/2}$, où par définition $\frac{i_m}{i_{dm}} = \frac{1}{2}$, on calcule $p(\lambda) \simeq 1,25\ (\alpha n) \frac{f}{2,302}$. Toutefois la valeur de $p(\lambda)$ à $U_{1/2}$ déduite graphiquement de la théorie rigoureuse de J. KOUTECKÝ (61) est moindre, environ $1,12\ (\alpha n) \frac{f}{2,302}$.

La théorie montre également que le rapport $\beta = \frac{\bar{i}}{i_m}$, où $\bar{i}$ représente la valeur moyenne du courant instantané pendant l'intervalle d'un temps de goutte σ , varie, dans le cas d'une vague polarographique totalement irréversible, entre $\frac{3}{5} = 0,60$ et $\frac{6}{7} = 0,86$. Nous avons admis, (tableau XIV), que le passage de la première valeur à la seconde s'effectue linéairement quand le rapport $\frac{i_m}{i_{dm}}$ croît de 0 à 1, comme c'est approximativement le cas pour la réduction de l'ion Ni(II) dans KNO_3 2M (75). Cette hypothèse nous a permis de calculer les valeurs approchées des i_m à partir des mesures expérimentales des $\bar{i}$ obtenues sur un enregistreur galvanométrique SEFRAM GRAC à longues périodes

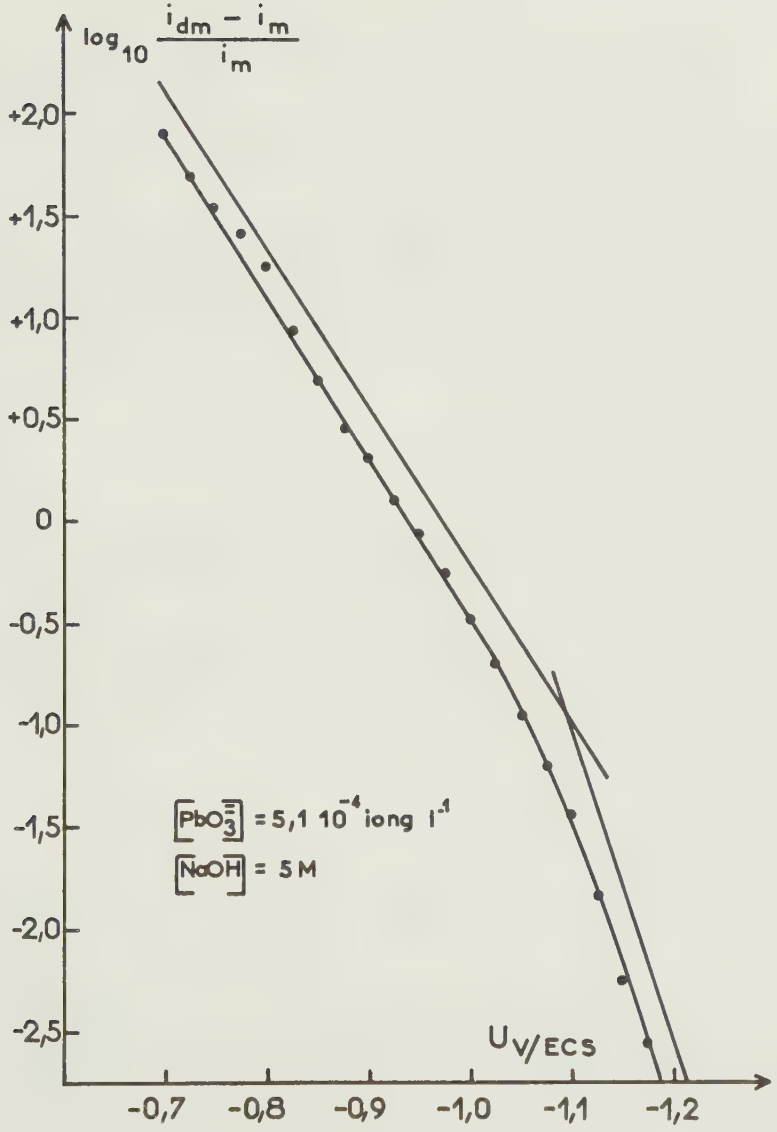

log10 (idm − im)/im
+2,0
+1,5
+1,0
+0,5
0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
[PbO3=] = 5,1 10-4 iong l-1
[NaOH] = 5 M
UV/ECS
-0,7
-0,8
-0,9
-1,0
-1,1
-1,2

Fig32.

d'oscillations.

D'autre part ces théories s'appliquent au cas d'une réduction lente immédiatement suivie par la réduction rapide du produit de la réaction. Le nombre d'électrons n à utiliser dans le calcul de α est celui mis en jeu par le premier processus. C'est le cas du métaplombate (n=2). Elles s'appliquent également au cas de la réduction d'un complexe métallique, à condition que l'électrolyte soit suffisamment tamponné en molécules ou ions complexant, de manière que leur concentration à la surface de l'électrode ne puisse subir de variations du fait de la réaction. Cette condition est certainement réalisée pour le métaplombate en solution NaOH 5M.

3) Application à la réduction de l'ion métaplombate

La figure 32 construite à partir des valeurs du tableau XIV montre bien que la pente $p(\lambda)$ varie du simple au double quand le potentiel U décroît de -0,6 V/ECS à -1,3 V/ECS. Les écarts observés pour les points situés entre -0,750 et -0,825 V/ECS peuvent être dus à des traces de Pb(II) non oxydées en Pb(IV) au cours de l'électrolyse de préparation et que la solution mère de métaplombate contient en impuretés résiduelles.

On détermine les valeurs des pentes :

$$\lim_{\lambda \to 0} p(\lambda) \simeq 8 \pm 0,5 \qquad \lim_{\lambda \to \infty} p(\lambda) \simeq 16 \pm 1$$

ce qui, tenant compte de ce que $\frac{f}{2,302} = 16,9$ conduit à $\alpha n \simeq 0,47 \pm 0,03$.

Ces résultats rendent bien compte du caractère lent de la réduction de Pb(IV). Toutefois l'évaluation des pentes des asymptotes n'est pas assez précise pour qu'on puisse obtenir par ce procédé des valeurs suffisamment exactes de α et d'autre part le calcul des constantes de vitesse n'en découle pas directement.

4) Solution de J. KOUTECKÝ

La solution mathématique du système complet conduit à l'équation :

$$\frac{i}{i_\infty} = \Phi(\lambda) \qquad (75)$$

dans laquelle i est le courant instantané d'électrolyse au potentiel considéré et i_∞ le courant instantané d'électrolyse de la réduction réversible équivalente au même potentiel, donc calculable à l'aide de l'équation d'ILKOVIČ écrite sous sa forme générale, c'est-à-dire pour un gradient de concentration ΔC_0 entre le sein de la solution et la surface de la goutte :

$$i_\infty = 708\, n\, \Delta C_0\, D_0^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6} \qquad (76)$$

La fonction $\Phi(\lambda)$ est une série de la forme

$$\Phi(\lambda) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \gamma_i \chi^i \quad , \text{ dans laquelle } \chi = \sqrt{\frac{12}{7}\lambda} .$$

Elle est donnée (61), tabulée pour 31 valeurs de χ dans le tableau XIII. Cette fonction a en fait été dérivée pour résoudre le problème des courants cinétiques, c'est-à-dire des courants provoqués par la

χ	F(χ)	χ	F(χ)	χ	F(χ)	χ	F(χ)
0,1	0,0828	0,9	0,476	3,0	0,777	9	0,919
0,2	0,155	1,0	0,505	3,5	0,803	10	0,927
0,3	0,219	1,2	0,555	4,0	0,827	12	0,939
0,4	0,275	1,4	0,597	4,5	0,844	14	0,946
0,5	0,325	1,6	0,632	5	0,858	16	0,953
0,6	0,369	1,8	0,662	6	0,880	18	0,958
0,7	0,409	2,0	0,690	7	0,895	20	0,963
0,8	0,444	2,5	0,74	8	0,909		

TABLEAU XIII

$U_{V/ECS}$	β	$\bar{i}$ µA	i_m µA	$\frac{i_{dm}-i_m}{i_m}$	$\log \frac{i_{dm}-i_m}{i_m}$	$\frac{i_m}{i_{dm}}$	λ	$10^5 k_f$ cm s^{-1}	$\log_{10} k_f$
-0,675	0,60	0,03	0,05	135	2,13	0,007	0,006	0,47	-5,33
-0,700	0,60	0,05	0,09	74,9	1,87	0,013	0,011	0,89	-5,05
-0,725	0,60	0,08	0,14	47,9	1,68	0,020	0,017	1,45	-4,83
-0,750	0,60	0,11	0,18	37,9	1,58	0,026	0,023	1,96	-4,71
-0,775	0,61	0,15	0,24	27,5	1,44	0,035	0,032	2,68	-4,57
-0,800	0,61	0,24	0,39	16,4	1,22	0,057	0,051	4,34	-4,36
-0,825	0,62	0,45	0,72	8,41	0,93	0,106	0,099	8,43	-4,07
-0,850	0,63	0,73	1,16	4,87	0,69	0,170	0,17	14,5	-3,84
-0,875	0,64	1,06	1,65	3,12	0,50	0,242	0,26	22,1	-3,66
-0,900	0,67	1,45	2,23	2,05	0,31	0,328	0,39	33,2	-3,48
-0,925	0,69	2,11	3,04	1,24	0,09	0,448	0,62	52,8	-3,28
-0,950	0,72	2,60	3,63	0,87	-0,06	0,534	0,84	71,5	-3,15
-0,975	0,75	3,29	4,41	0,54	-0,27	0,648	1,30	111	-2,96
-1,000	0,78	4,00	5,14	0,32	-0,48	0,756	2,05	174	-2,76
-1,025	0,80	4,56	5,71	0,19	-0,72	0,840	3,20	272	-2,56
-1,050	0,82	5,04	6,12	0,11	-0,95	0,900	5,65	481	-2,32
-1,075	0,84	5,37	6,41	0,06	-1,21	0,942	9,65	821	-2,09
-1,100	0,85	5,56	6,57	0,04	-1,45	0,966	-	-	-
-1,125	0,85	5,72	6,71	0,014	-1,85	0,987	-	-	-
-1,150	0,86	5,80	6,76	0,006	-2,26	0,994	-	-	-
-1,175	0,86	5,83	6,78	0,003	-2,55	0,997	-	-	-
-1,200	0,86	5,85	6,80	0		1,000	-	-	-

TABLEAU XIV

réduction électrochimique d'une substance A électroactive fournie par une réaction chimique très rapide occasionnée par le déplacement d'un équilibre chimique existant entre A et une autre substance B, non réactive à l'électrode. La mise en équation de ce problème conduit au même système d'équations différentielles.

L'équation (75) est toutefois générale et permet de calculer non seulement l'équation exacte des vagues polarographiques totalement irréversibles, mais encore celle des vagues quasi-réversibles, (76). Néanmoins le cas des vagues totalement irréversibles est plus facile à étudier, car on a alors $i_\infty = i_d$, i_d étant le courant instantané limite de diffusion de la réduction réversible équivalente qui a, en tout point de la vague, la forme du courant instantané limite de diffusion de la réaction totalement irréversible étudiée. Si de plus on introduit $t = \sigma$ dans l'expression de λ il vient :

$$\frac{i_m}{i_{dm}} = \Phi (\lambda) \qquad (77)$$

5) Application: détermination de α et de $k_{s,h}$

A l'aide des valeurs du tableau XIV nous avons construit la courbe représentative de l'équation précédente. Par interpolation graphique nous avons déterminé la valeur de λ correspondant à la valeur du rapport $\frac{i_m}{i_{dm}}$ relevé de 25 mV en 25 mV sur la vague polarographique (les courants maximums sont calculés à l'aide de la même hypothèse que précédemment). Tenant compte du coefficient de diffusion du métaplombate précédemment mesuré en soude 5M et de la valeur moyenne du temps de goutte σ dans l'intervalle de potentiels considéré, nous avions :

$$D_{PbO_3^{=}}^{-1/2} \quad \sigma^{1/2} = 1.175 \text{ cm}^{-1} \text{ s} \qquad (78)$$

La figure 33 montre que la relation entre $\log_{10} k_f$, tiré de λ, et $U_{V/ECS}$ est linéaire. Par la méthode des moindres carrés on obtient:

$$\log_{10} k_f = -(8,1 \pm 0,1)\ U_{V/ECS} - (10,8 \pm 0,1) \qquad (79)$$

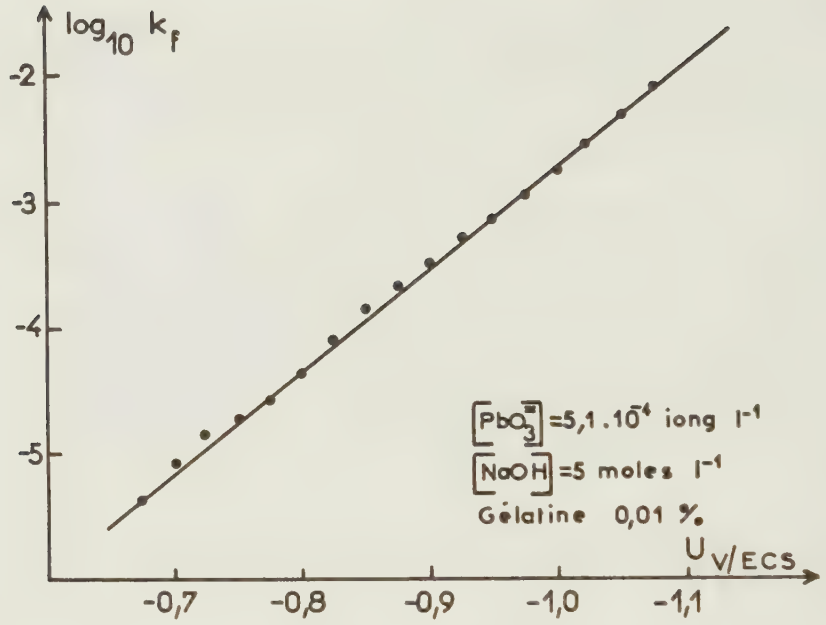


Fig33.

La tension de l'électrode au calomel saturé (ECS) par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) étant +0,242 V, on a, tenant compte du potentiel de jonction liquide $\varepsilon_j \simeq 0{,}013$ V dont nous avons évalué expérimentalement l'ordre de grandeur entre une solution NaOH 5M et une solution de KCl saturée, la relation :

$$U_{V/ECS} \simeq U_{V/ENH} - 0{,}229 \qquad (80)$$

Il vient alors

$$\log_{10} k_f = -(8{,}1 \pm 0{,}1)\, U_{V/ENH} - (9{,}0 \pm 0{,}1) \qquad (81)$$

Comparant avec l'équation (3) on obtient :

$$\alpha\, n = 0{,}48 \pm 0{,}02 \qquad (82)$$

Le coefficient de transfert est obtenu en faisant n = 2 :

$$\boxed{\alpha = 0{,}24 \pm 0{,}01}$$

En prenant $U \sim U_c^o \simeq U^o = +0,33$ V/ENH, on calcule l'ordre de grandeur de la constante de vitesse $k_{s,h}$:

$$k_{s,h} \sim (2,4 \pm 0,9)\ 10^{-12}\ \text{cm s}^{-1}$$

Cette constante caractérise la cinétique de la réaction étudiée, car à $U \sim U_c^o \simeq U^o$, on a $k_f \simeq k_b \sim k_{s,h}$. Si on se rappelle qu'une cinétique est dite lente si $k_{s,h} < 3\ 10^{-5}$ cm s^{-1}, on voit que la réduction de Pb(IV) en Pb(II) dans une solution de soude 5M contenant 0,01% de gélatine, et sur cathode de mercure, est très lente.

6) Conclusion: résistance de transfert de charge

Nous avons établi que la cinétique de réduction de Pb(IV) en Pb(II), en milieu alcalin et sur cathode de mercure est très lente, $k_{s,h} \sim 2,4\ 10^{-12}$ cm s^{-1}. Il est probable que cette même constante, sur cathode de platine, a une valeur du même ordre de grandeur. C'est ce qui explique que la tension d'un fil de platine plongé dans une solution alcaline contenant un mélange de plombate et de plombite ne puisse prendre une valeur stable (16)(17).

Pour une réaction :

$$O + ne \rightleftarrows R \qquad (83)$$

le courant d'échange i_o à l'équilibre est proportionnel à $k_{s,h}$:

$$i_o = n\ f\ k_{s,h}\ C_O^{1-\alpha}\ C_R^{\alpha} \qquad (84)$$

C_O et C_R étant respectivement les concentrations en O et en R au sein de la solution.

$$i = i_O\ (\exp - \alpha\ nf\eta_e - \exp\ (1 - \alpha)\ nf\eta_e) \qquad (85)$$

On peut définir une résistance de transfert de charge, (77) (78), à l'équilibre ($\eta_e = 0$) en écrivant :

$$\frac{d\,\eta_e}{di} = -\frac{1}{nfi_0} = \frac{A}{k_{s,h}} \qquad (86)$$

A groupant tous les termes constants, à C_O et C_R donnés.

Cette résistance de transfert de charge est très élevée si $k_{s,h}$ est petit. Une faible variation accidentelle de i entraînera donc une variation importante de la tension d'électrode, d'où l'instabilité de l'électrode à l'équilibre.

CHAPITRE V

SOLUBILITE DES OXYDES DE PLOMB β-PbO_2, $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$ (minium) EN MILIEU ALCALIN.

I. DISSOLUTION DES OXYDES DE PLOMB PbO_2, $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$ (minium) DANS LA SOUDE NORMALE

1) Partie expérimentale

a) Dissolution

Dans des tubes de polystyrène de 20 cm^3 ont introduit 100 mg de poudre d'oxyde et 200 cm^3 d'une solution de soude 1M préparée par dilution de la solution mère 1 à 1. L'eau distillée du laboratoire a été bipermutée, puis redistillée sur permanganate de potassium. Les tubes sont ensuite bouchés hermétiquement de manière à ne pas laisser du tout d'air emprisonné. Les tubes sont ensuite soumis à une agitation lente, créant un va-et-vient continuel de la poudre au sein de la solution, par retournements successifs sur un agitateur rotatif.

Certaines dissolutions ont été pratiquées à l'obscurité en enveloppant les tubes avec du papier d'argent.

b) Dosage des mélanges de plombates et de plombites

Il ressort de l'étude polarographique précédente le mode opératoire suivant : le dosage est effectué en milieu NaOH 5M, de manière à ne pas être gêné par le courant cinétique, et en introduisant la quantité de gélatine à 1 % nécessaire pour obtenir, dans le vase à électrolyse une concentration en gélatine de 0,05 %.

La figure 34 montre le déplacement de la vague de réduction de Pb(IV), et la déformation du polarogramme. Les intensités sont mesurées respectivement à -1,15 V/ECS pour Pb(II), et à -1,7 V/ECS pour Pb(IV). La correction de variation du terme $m^{2/3}t^{1/6}$ entre ces deux valeurs de la tension est de 2,3 %.

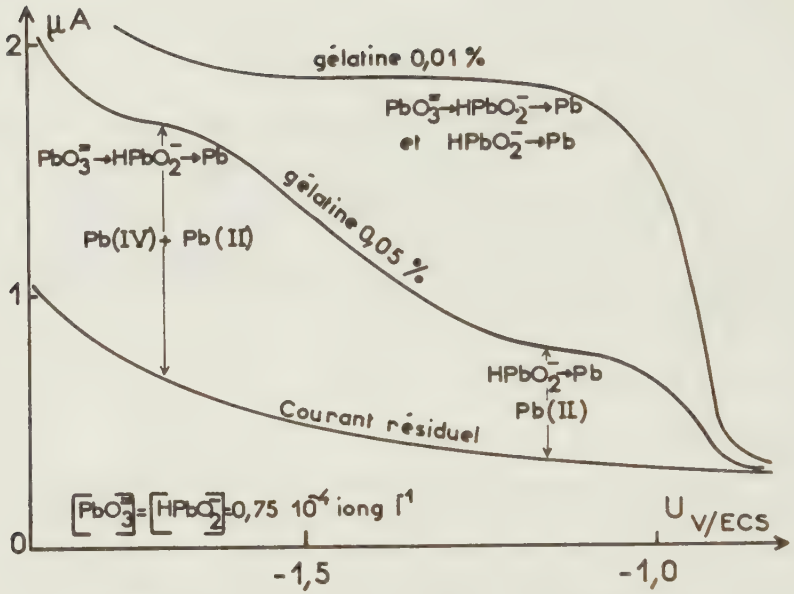


Fig34. Principe du dosage polarographique

Le dosage des solutions de dissolution des oxydes est effectué dès l'ouverture du tube: on introduit dans le vase à électrolyse 15,0ml de solution filtrée, 3,88 ml de solution de soude 1 à 1, et 0,99 ml de gélatine à 1 %.

2) Résultats

Le tableau XV et la figure 35 montrent les résultats des mesures effectuées sur une période de 30 jours. Ces résultats appellent un certain nombre de commentaires.

a) effet de l'eau

Ces résultats ont été obtenus avec de l'eau distillée, bipermutée puis redistillée sur permanganate de potassium de façon à oxyder toute trace de matières réductrices. En effet si cette précaution n'est pas prise on observe que la dissolution des oxydes se fait à l'état de Pb(II) uniquement et qu'elle est considérablement accrue. On n'atteint

		Jours	$c_{HPbO_2^-}$ X 10^4	$c_{PbO_3^=}$ X 10^4	$\frac{c_{HPbO_2^-}}{c_{PbO_3^=}}$	$c_{Pb\ anal}$ X 10^4
β-PbO_2	Obscurité	1	nulle	0,05	nul	0,05
		2	-	0,16	-	0,16
		4	-	0,18	-	0,18
		6	-	0,25	-	0,25
		10	-	0,29	-	0,29
		15	-	0,39	-	0,39
		114	-	0,34	-	0,34
	Eclairement	5	-	0,28	-	0,28
		9	-	0,34	-	0,34
		22	-	0,30	-	0,30
		114	ε	0,34	ε	0,34
$PbO_{1,33}$ (minium)	Obscurité	0,04	3,6	0,58	6,1	4,1
		0,25	3,6	0,79	4,5	4,4
		1	3,8	0,74	5,1	4,5
		2	3,6	0,68	5,2	4,2
		4	3,6	0,63	5,6	4,2
		10	3,2	0,58	5,4	3,7
		15	3,3	0,63	5,2	3,9
	Eclairement	15+ 5	6,5	0,21	31	6,7
		15+10	7,2	0,24	30	7,4
		0,04	3,3	0,63	5,4	3,9
		0,25	3,5	0,29	12	3,8
		1	4,2	0,29	15	4,5
		2	4,6	0,37	13	5,0
		4	6,2	0,32	20	6,5
		9	6,6	0,10	800	6,7
		14	12,2	0	∞	12,2
		98	18,4	0	∞	18,4
$PbO_{1,57}$	Obscurité	0,6	1,0	0,26	3,7	1,2
		1	1,5	0,24	6,4	1,8
		2	1,9	0,16	12	2,1
		3	1,8	0,34	5,2	2,1
		5	2,0	0,50	4,0	2,5
		10	1,6	0,21	7,8	1,8
		10	1,5	0,19	7,9	1,7
		15	2,3	0,21	11	2,5
	Eclairement	1	1,9	0,55	3,4	2,4
		3	2,2	0,40	5,5	2,8
		5	1,8	0,49	3,8	2,3

TABLEAU XV

pas un état de saturation, comme le montre les valeurs suivantes de la concentration en Pb(II) dans la solution.

Jours	PbO_2	$PbO_{1,57}$	$PbO_{1,33}$
1	$0,16\ 10^{-4}$	$3,3\ 10^{-4}$	$3,2\ 10^{-4}$
2	$0,40\ 10^{-4}$	$3,2\ 10^{-4}$	$5,2\ 10^{-4}$
3	$0,20\ 10^{-4}$	$3,7\ 10^{-4}$	$6,7\ 10^{-4}$
5	$2,34\ 10^{-4}$	$4,4\ 10^{-4}$	$7,3\ 10^{-4}$
9	$4,60\ 10^{-4}$	$6,3\ 10^{-4}$	$10,3\ 10^{-4}$

b) effet de la lumière naturelle

Pour le minium il est apparu que la lumière naturelle catalysait la dissolution de l'oxyde (fig. 35B, courbes a et a'), alors qu'on atteint un état d'équilibre de solubilité à l'obscurité. La concentration analytique en atome gramme de plomb dissous par litre est considérablement accrue. Après 98 jours on mesure $c_{Pb\ anal} = 18,4\ 10^{-4}$ atg l^{-1}, soit environ 421 mg de minium passés en solution. Cette valeur ne constitue pas une limite à la solubilité de $PbO_{1,33}$ sous l'effet de la lumière naturelle en soude normale car la dissolution se poursuit encore pendant et au-delà de cette période. La seule espèce ionique présente en solution après 15 jours est le plombite, ce qui prouve bien que la dissolution est accompagnée d'une réduction.

D'autre part cette oxydation de l'eau par le minium s'amorce si on porte à la lumière naturelle des tubes dans lesquels l'équilibre de solubilité a été atteint préalablement à l'obscurité, courbe a', ce qui met particulièrement en évidence cet effet photochimique.

Un tel effet n'a été retrouvé ni pour l'oxyde intermédiaire, ni pour le bioxyde. Les résultats en ce qui les concerne sont les mêmes, que la dissolution soit pratiquée à la lumière naturelle ou à l'obscurité. Pour le bioxyde la dissolution s'effectue sans changement de valence du plomb, au moins pendant une période de trois mois (nous verrons dans le paragraphe suivant qu'au bout d'une période quadruple, c'est-à-dire environ un an, les solutions saturées de β-PbO_2 ne sont pas exemptes de Pb(II) néanmoins). Par ailleurs, comme nous l'avons

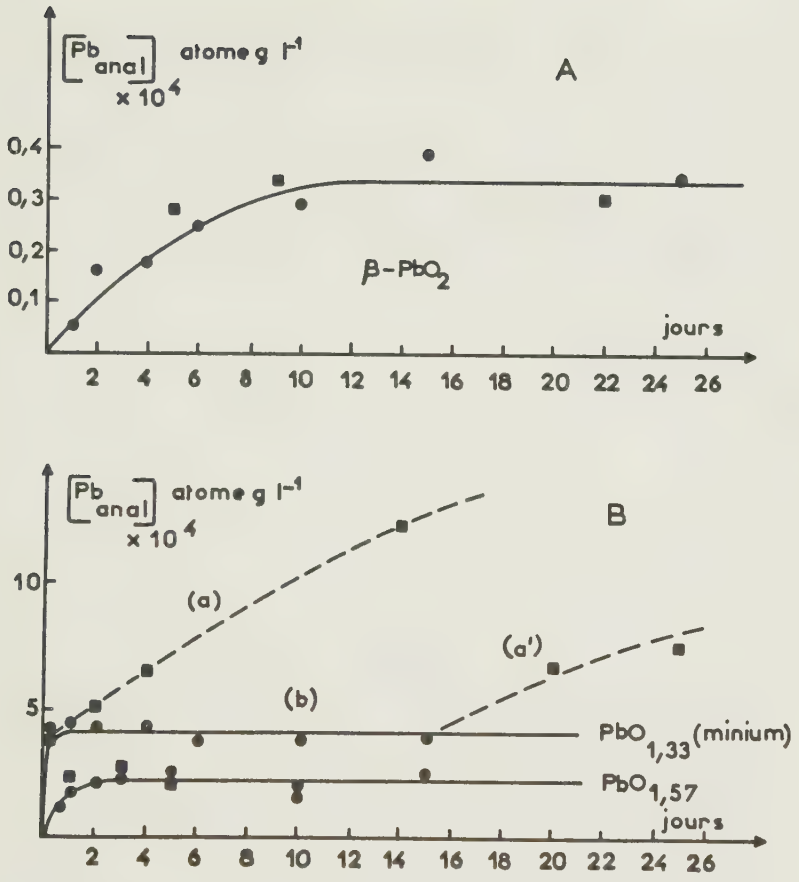


Fig35.
Dissolution des oxydes de plomb dans
la soude 1M
(● obscurité, ■ lumière naturelle)

déjà dit, une solution de métaplombate électrolytique reste stable du point de vue du degré d'oxydation pendant au moins cinq mois, seul son titre variant du fait de la lente précipitation du bioxyde.

L'oxydation de l'eau par le minium est théoriquement possible, comme le montre l'examen de la portion de diagramme tension-pH de la figure 36. Ce diagramme a été construit à l'aide des équilibres électrochimiques représentant les couples oxydo-réducteurs du plomb et de l'eau susceptibles d'exister.

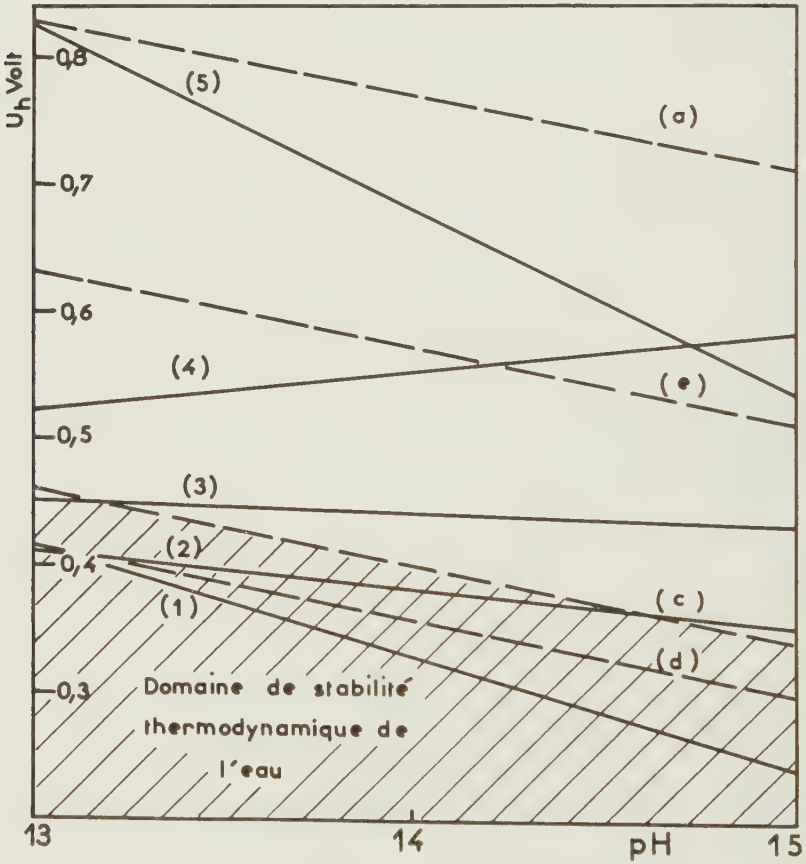


Fig36.

α) couples oxydo-réducteurs du plomb :

(87-1) $HPbO_2^- + 3\ OH^- \rightleftarrows PbO_3^= + 2\ H_2O + 2e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,330$ V

(87-2) $HPbO_2^- + \ OH^- \rightleftarrows PbO_2 + H_2O \ + 2e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,208$ V

(87-3) $HPbO_2^- + 0,14OH^- \rightleftarrows PbO_{1,57} + 0,57H_2O + 1,14e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,137$ V

(87-4) $HPbO_2^- \rightleftarrows PbO_{1,33} + 0,33H_2O + 0,33OH^- + 0,67e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,023$ V

(87-4) $HPbO_2^- + 5OH^- \rightleftarrows PbO_4^{4-} + 3H_2O + 2e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,680$ V

β) couples oxydo-réducteurs de l'eau :

(88-a) $2OH^- \rightleftarrows H_2O_2 + 2e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,948$ V

(88-b) $3OH^- \rightleftarrows HO_2^- + H_2O + 2e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,879$ V

(88-c) $4OH^- \rightleftarrows O_2(g) + 2H_2O + 4e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,400$ V

(88-d) $4OH^- \rightleftarrows O_2(d) + 2H_2O + 4e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,444$ V

(88-e) $6OH^- \rightleftarrows O_3(g) + 3H_2O + 6e$ $\quad U^\circ_{hB} = +0,673$ V

L'examen des droites tension-pH montre qu'à pH 14 le minium peut oxyder l'eau en oxygène biatomique puisque les points de la droite représentant la réaction (87-4) se situent à des tensions supérieures de +0,2 volt environ à celles des points correspondants du couple oxydo-réducteur $OH^-/O_2(d)$ (réaction 88-d). L'oxydation de l'eau en ozone ou en eau oxygénée ne peut pas être prise en considération étant données les surtensions élevées qu'elles nécessitent. Pour établir ce diagramme toutes les espèces dissoutes sont supposées à la concentration de 10^{-6} ion gl^{-1} ou $mole^{-1}$. En général les couples lents de l'eau sont protégés par des surtensions de l'ordre du volt (VALENSI (52)), ce qui explique la stabilité apparente de certains corps dissous en solution aqueuse. Dans ces conditions la vitesse d'oxydation de l'eau par Pb_3O_4 peut être pratiquement nulle en absence de catalyseur, rôle que jouerait la lumière naturelle.

Les lignes (87-3) et (87-2), qui concernent $PbO_{1,57}$ et β-PbO_2, se situent, elles,vers pH = 14, à des tensions supérieures de +0,087 V et +0,023 V. On constate expérimentalement que ces surtensions sont trop faibles pour que l'on puisse observer l'oxydation de l'eau, même sous l'effet de la lumière. Enfin on peut voir qu'à partir de pH = 13,

la ligne (87-1) se trouve entièrement dans le domaine de stabilité de l'eau, ce qui montre bien que l'ion métaplombate est stable, dans le domaine de concentration en soude étudié. Néanmoins ces conclusions doivent être accueillies sous certaines réserves. En effet les limites des domaines des diagrammes tension-pH sont des approximations grossières, puisque leur tracé est basé sur l'assimilation des activités aux concentrations. Ainsi, il n'est pas exclu, comme nous le verrons plus loin, que β-PbO_2, $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$ soient effectivement réduits par l'eau extrêmement lentement.

c) Mécanismes de la dissolution

Les équilibres de saturation sont atteints au bout de temps très différents suivant la nature de l'oxyde :

PbO_2	15 jours
$PbO_{1,57}$	3 jours
$PbO_{1,33}$	6 heures

Si on représente ces oxydes par la notation dualistique PbO_2, nPbO, on constate que plus l'oxyde est riche en PbO_2, plus le temps est important.

D'autre part le rapport $\frac{c_{HPbO_2^-}}{c_{PbO_3^{=}}}$ à l'équilibre est toujours supérieur, pour $PbO_{1,33}$ et $PbO_{1,57}$, au rapport des concentrations des cathions Pb^{2+} et Pb^{4+} dans la phase solide. Le métaplombate étant stable, comme nous l'avons vu, dans les solutions de soude supérieures à M/100, l'excès d'ions $HPbO_2^-$ ne peut provenir de la transformation d'une partie du Pb(IV) passé en solution en Pb(II).

En principe la concentration du métaplombate ne doit pas dépasser la concentration limite de cet ion dans les solutions de soude de même concentration et saturée de bioxyde. Autrement dit on peut imaginer que l'oxyde, qui est en excès, passe en solution en libérant effectivement les ions Pb(IV) et Pb(II) dans le même rapport que celui qui préexiste dans le solide, mais que PbO_2 précipite à la surface des cristaux dès que la saturation de la solution est atteinte. Néanmoins l'oxyde salin continuerait à se dissoudre jusqu'à ce que son propre

équilibre de solubilité soit atteint. On devrait donc avoir à l'équilibre, dans le cas du minium par exemple, les deux équilibres simultanés :

$$(a) \quad Pb_3O_4 + 4OH^- \rightleftarrows PbO_3^{=} + 2HPbO_2^- + H_2O$$

$$(b) \quad PbO_2 + 2OH^- \rightleftarrows PbO_3^{=} + H_2O$$

et les équilibres analogues pour $PbO_{1,57}$. Au cas où la saturation de la solution par PbO_2 serait réalisée pour une concentration de métaplombate supérieure à la concentration de cet ion dans l'équilibre (a), il ne précipiterait pas de bioxyde, si bien que le rapport $c_{HPbO_2^-}$ / $c_{PbO_3^{=}}$ devrait être le rapport théorique, 0,75 pour $PbO_{1,57}$ et 2,0 pour $PbO_{1,33}$.

En anticipant sur le paragraphe suivant, on peut voir (tableau XVI) que ce dernier cas devrait être réalisé pour des solutions de soude supérieures à 2 mole l^{-1}. Or il n'est pas réalisé, bien que pour $PbO_{1,57}$ le rapport diminue de 17 à 1,8 , mais toutefois sans atteindre 0,75. Pour le minium il diminue également, mais reste supérieur à 2.

L'expérience a montré d'autre part que, au bout de 11 mois, les solutions des tubes ne contenant que du PbO_2 en tant que phase solide contenaient, à côté d'ions $PbO_3^{=}$, des ions $HPbO_2^-$ en quantité non négligeable. Il n'est donc pas exclu que les oxydes aient, sur une aussi longue période, été en partie réduits très lentement ce qui aurait pour effet de fausser légèrement les résultats, et d'accroître le rapport $c_{HPbO_2^-}$ /$c_{PbO_3^{=}}$. Cette réduction serait très lente et on pourrait admettre, en première approximation, que les équilibres de solubilité restent établis, mais qu'ils sont déplacés par rapport à ce qu'ils seraient en absence de toute réduction.

Une autre possibilité est que l'oxyde se réoxyde légèrement en solution par passage sélectif de cathions Pb^{4+} et Pb^{2+} (ou, ce qui revient au même, de groupements PbO_2 et PbO). Le calcul montre que $PbO_{1,333}$ s'oxyderait, en soude 1M, jusqu'à la composition $PbO_{1,337}$ et $PbO_{1,57}$ jusqu'à la composition $PbO_{1,58}$, ce qui n'est pas incompatible avec des écarts à la stoechiométrie possibles. Mais alors le traitement répété des oxydes devrait les enrichir progressivement jusqu'à ne plus

avoir qu'un résidu qui serait PbO_2. S'il existe une phase limite supérieure, ce qui est le cas, une fois celle-ci atteinte, l'oxyde devrait passer en solution en donnant alors les ions $PbO_3^=$ et $HPbO_2^-$ dans le rapport théorique (pratiquement le même). Bien que nous n'ayons pas étudié systématiquement cette possibilité, il semble peu probable qu'il en soit ainsi.

d) Conclusions : solubilités en soude normale

Les moyennes des résultats du tableau XV sont résumées ci-dessous. La solubilité S, exprimée en mg l^{-1}, est calculée selon $S = (239\ c_{PbO_3^=} + 223\ c_{HPbO_2^-})\ 10^3$, les masses molaires de PbO_2 et de PbO étant respectivement 239,21 et 223,21.

	PbO_2	$PbO_{1,57}$	$PbO_{1,33}$
$c_{HPbO_2^-}$	0	$1,86\ 10^{-4}$	$3,48\ 10^{-4}$
$c_{PbO_3^=}$	$0,34\ 10^{-4}$	$0,36\ 10^{-4}$	$0,66\ 10^{-4}$
$\frac{c_{HPbO_2^-}}{c_{PbO_3^=}}$	0	moyenne 5,1	moyenne 5,3
$c_{HPbO_2^-} + c_{PbO_3^=}$	$0,34\ 10^{-4}$	$2,2\ 10^{-4}$	$4,1\ 10^{-4}$
S mg l^{-1}	8,1	50,1	93,4

En ce qui concerne β-PbO_2 nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de H. TÖPELMAN (79), qui obtient pour la solubilité du bioxyde en soude normale une valeur plus élevée, mais du même ordre de grandeur, $0,9\ 10^{-4}$ mole l^{-1}.

II. DISSOLUTION DES OXYDES DE PLOMB p-PbO_2 , $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$ (MINIUM) DANS LA SOUDE 1M, 2M, 3M, 4M et 5M

Des essais de dissolution en solution de concentration supérieure à 1M ont montré que les équilibres de dissolution sont atteints d'autant moins vite que la solution est concentrée. Après trois mois

les solutions 5M n'étaient pas stabilisées. Les tubes soumis à l'expérience ont été conservés 11 mois dans les mêmes conditions que précédemment. On peut admettre que les équilibres sont alors atteints.

Le dosage des espèces dissoutes a été effectué de la même manière, c'est-à-dire en solution de soude 5M, en ajoutant à une prise d'essais de 15 ml de solution claire filtrée les quantités convenables de soude 1-1 et de gélatine 1%.

1) Résultats : Enthalpie libre de formation de $PbO_3^=$ et constantes d'équilibres

Cette série d'expériences a été entreprise avec l'idée directrice de comparer l'oxyde intermédiaire $PbO_{1,57}$ au minium $PbO_{1,33}$. Au cas où il aurait subit une dismutation lente, en solution de soude concentrée, se transformant en bioxyde PbO_2 et en oxyde inférieur (minium ou même PbO) comme devrait normalement le faire l'oxyde Pb_2O_3 étudié par S. GLASSTONE (17), l'état de la solution devrait alors tendre vers celui d'une solution saturée par les mélanges PbO_2/Pb_3O_4 ou PbO_2/PbO.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut il est probable que les équilibres sont déplacés par suite d'une lente oxydation de l'eau. Malgré la présence d'ions $HPbO_2^-$ (Tableau XVI) dans les solutions saturées par β-PbO_2, ceux-ci ne participant pas à l'équilibre, on a :

$$\beta\text{-}PbO_2 + 2OH^- \rightleftarrows PbO_3^= + H_2O$$

Dans les solutions saturées des deux autres oxydes :

$$1,57OH^- + PbO_{1,57} \rightleftarrows 0,57PbO_3^= + 0,43HPbO_2^- + 0,57H_2O$$

$$1,33OH^- + PbO_{1,33} \rightleftarrows 0,33PbO_3^= + 0,67HPbO_2^- + 0,33H_2O$$

L'absence de connaissances sur les activités ioniques individuelles dans les solutions concentrées ne permet pas de confronter rigoureusement les résultats expérimentaux avec les données thermodynamiques. On peut seulement se rendre compte si les résultats sont à peu près en accord avec ces données.

	β-PbO_2					$PbO_{1,57}$					$PbO_{1,33}$				
$c_{NaOH} = c$	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
$c_{PbO_3^=}\ 10^4$	0,40	1,9	5,7	15	23	0,21	1,9	4,2	7,9	10	0,20	1,2	2,6	3,9	5,9
$c_{HPbO_2^-}\ 10^4$	0,24	0,69	0,80	1,9	7,2	3,6	5,5	9,7	14	18	5,0	7,2	12	16	24
$\frac{c_{HPbO_2^-}}{c_{PbO_3^=}}$	0,60	0,40	0,14	0,13	0,31	18	2,9	2,3	1,8	1,8	25	6,0	4,4	4,1	4,0
$C(c)\ 10^4$	0,40	1,9	5,7	15	23	0,70	3,0	6,0	10	13	1,7	4,0	7,2	9,8	15
A(c)	0,46	2,2	6,4	16,2	38,9	0,55	1,7	4,2	8,6	17	0,59	1,6	3,3	6,4	11
K F(c)	0,87	0,88	0,89	0,94	0,58	1,3	1,7	1,4	1,2	0,8	2,9	2,5	2,2	1,5	1,4

TABLEAU XVI

Les constantes d'équilibres s'écrivent en fonction des activités des ions et de l'eau. Nous avons choisi une représentation graphique des trois équilibres précédents qui fait intervenir l'activité moyenne $a_{\pm}$ de l'électrolyte. On établit facilement que K_1, K_2 et K_3 étant les constantes des équilibres, on a les relations :

$$c_{PbO_3^{=}} = K_1 \frac{f_{OH^-}}{f_{Na^+}} \frac{1}{f_{PbO_3^{=}}} \frac{a_{\pm}^{\ 2}}{a_{H_2O}} \qquad (89)$$

$$c_{PbO_3^{=}}^{0,57} \; c_{HPbO_2^-}^{0,43} = K_2 \left(\frac{f_{OH^-}}{f_{Na^+}}\right)^{0,78} \frac{1}{f_{PbO_3^{=}}^{0,57} f_{HPbO_2^-}^{0,43}} \frac{a_{\pm}^{\ 1,57}}{a_{H_2O}^{0,57}} \qquad (90)$$

$$c_{PbO_3^{=}}^{0,33} \; c_{HPbO_2^-}^{0,67} = K_3 \left(\frac{f_{OH^-}}{f_{Na^+}}\right)^{0,67} \frac{1}{f_{PbO_3^{=}}^{0,33} f_{HPbO_2^-}^{0,67}} \frac{a_{\pm}^{\ 1,33}}{a_{H_2O}^{0,33}} \qquad (91)$$

soit, en général :

$$C(c) = K\, F(c)\; A(c) \qquad (92)$$

C(c), F(c) et A(c) représentant trois fonctions groupant respectivement les concentrations, les facteurs d'activités et les activités qui apparaissent dans les équations (89), (90) et (91); c représente la concentration en NaOH. A(c) est déterminée par les conditions expérimentales et C(c) peut être calculée à l'aide des valeurs trouvées à l'équilibre pour $c_{PbO_3^{=}}$ et $c_{HPbO_2^-}$, Tableau XVI. Les activités $a_{\pm}$ et a_{H_2O} sont tirées de la littérature (44) (45).

La figure 37 montre la variation de la fonction C(c) avec A(c). On y remarque que la courbe représentative de l'oxyde $PbO_{1,57}$ ne s'identifie pas à celle du minium et qu'elle se situe entre celle-ci et celle de β-PbO_2.

La pente des courbes à l'origine devrait donner les valeurs de K_1, K_2 et K_3, car F(c) est une fonction qui tend vers 1 quand c tend vers 0. En principe l'extrapolation n'est pas possible de c = 1M à 0, car dans cet intervalle KF(c) peut tendre vers K de telle manière

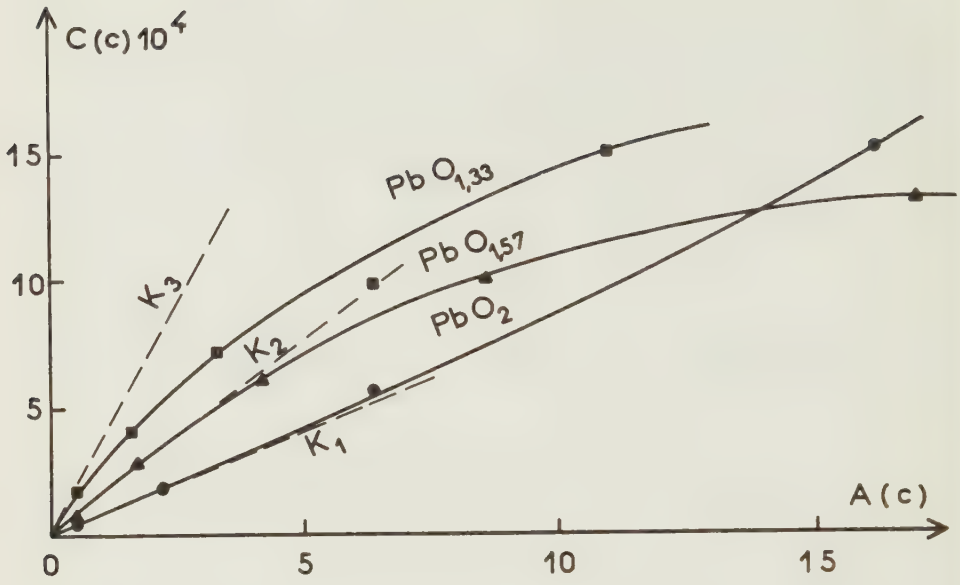


Fig37.

que la pente à l'origine soit différente de la pente estimée par extrapolation.

Néanmoins si pour l'équilibre β-PbO_2 - solution on pose arbitrairement que à partir de c = 1M au moins la fonction F(c) est suffisamment voisine de l'unité pour qu'on puisse extrapoler et déterminer la pente à l'origine sans commettre une erreur trop importante, on aura ainsi une valeur approchée de K_1. De cette valeur on pourra obtenir une valeur approchée de l'enthalpie libre de formation du métaplombate, et, à rebours, calculer les valeurs correspondantes de K_2 et de K_3. On détermine ainsi :

$K_1 = 0,87\ 10^{-4}$ $\qquad \mu^{\circ}_{PbO_3^{=}} = -65,2$ kcal

$K_2 = 1,5\ 10^{-4}$

$K_3 = 3,6\ 10^{-4}$

Les pentes correspondant à K_2 et K_3, ont été portées sur la figure 37. On voit qu'elles sont compatibles avec les courbes représentatives des oxydes $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$. D'autre part la valeur ainsi estimée de l'enthalpie libre de formation du métaplombate est voisine de celle qui peut être calculée à partir de la mesure du potentiel normal du système $HPbO_2^-/PbO_3^=$ effectuée par S. GLASSTONE (17) soit -66 kcal environ. Il est bon de rappeler que cette mesure repose sur le même type d'approximation que la nôtre et que son incertitude est accrue du fait que le couple oxydo-réducteur $HPbO_2^-/PbO_3^=$ est très instable.

CHAPITRE VI

REDUCTION CATHODIQUE DE β-PbO_2 ET DE α-PbO_2 EN MILIEU ALCALIN

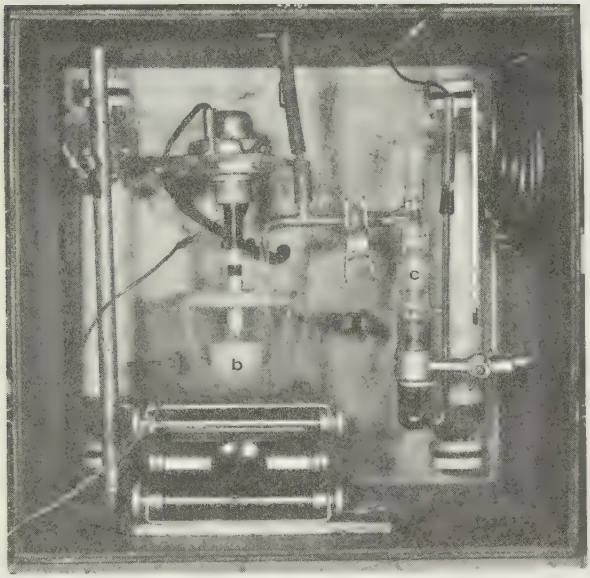
I. Introduction

La réduction cathodique des deux variétés de bioxydes de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré (82) à (87). La raison en est évidemment l'intérêt pratique qu'offre cette réaction dans la technologie de l'accumulateur au plomb. Les milieux alcalins ont, par conséquent, très peu retenu l'attention. M. MACHTINGER-CONVERS (10) étudie la réduction de la variété β-PbO_2 entre pH 0 et pH 14. D'après cet auteur la réduction du bioxyde s'effectue à l'état d'ions Pb^{2+} pour des pH inférieurs à 9 alors que pour des pH égaux ou supérieurs à 14 elle s'effectue à l'état d'ions $HPbO_2^-$. Entre ces deux valeurs de pH la réduction procéderait par l'intermédiaire des oxydes inférieurs pour aboutir finalement au plomb métallique. P.V.V. RAO et H.V.K. UDUPA (88) mettent à profit la réduction quantitative de PbO_2 en plomb métallique pour proposer une méthode de dosage coulométrique, à intensité constante, des bioxydes de plomb en solution de soude concentrée (1M à 5M).

Méthode expérimentale

Afin d'obtenir la meilleure reproductibilité possible dans le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques, à vitesse constante, et des courbes de décharges intensiostatiques, nous avons utilisé une micro-électrode sphérique de platine obtenue selon la méthode de J. CLAVILIER (89) et précédemment utilisée avec succès dans notre laboratoire (90) (91): on forme, par fusion, une boule de platine à l'extrémité d'un fil de platine. Ce fil est ensuite tendu suivant l'axe d'un tube de téflon dont le diamètre intérieur est à peine supérieur à celui du fil, de telle manière que seule la boule formée est au contact de la solution (Fig. 38).

C'est sur une électrode de ce type qu'ont été réalisés les dépôts ayant servi à mesurer les potentiels d'électrode des systèmes $PbO_2/HPbO_2^-$. Les dépôts de bioxydes étudiés ici ont été préparés comme



a
micro-électrode

b
contre-électrode

c
électrode de
référence

Fig38. Cellule de mesure

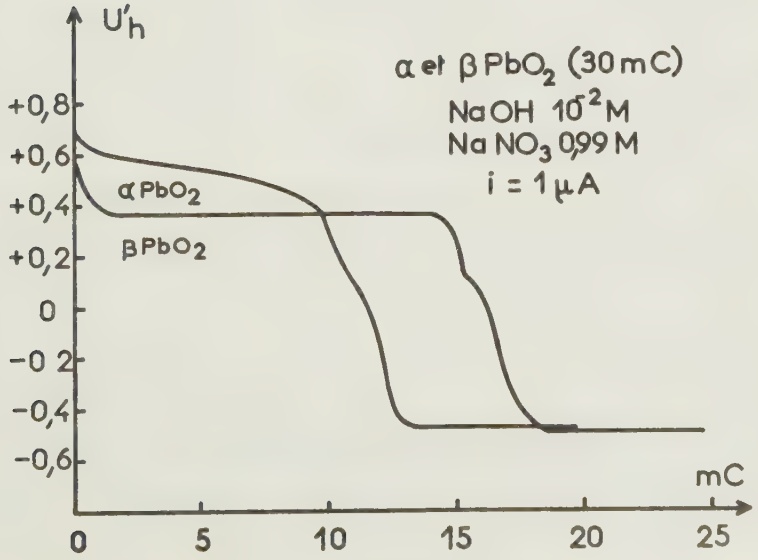


Fig39. Courbes de décharges intensiostatiques

indiqué plus haut (chapitre II, page 27), mais dans ce cas sont équivalents à 60 mC, pour α-PbO_2 comme pour β-PbO_2, (dépôts de 30 mC), afin d'avoir des quantités égales sur l'électrode. Entre chaque expérience l'électrode était chauffée au rouge dans la flamme réductrice d'un bec Bunsen, faute de quoi il était impossible d'obtenir ultérieurement un dépôt homogène. L'électrode, dans toutes ces opérations, vibrait avec une fréquence de 20 vibrations par seconde, et avec une amplitude de 0,5 mm environ. Sa surface était de 0,1 cm^2.

Pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques on s'est servi d'un potentiostat TACUSSEL type PRT 20-2 dont la tension de consigne était programmée linéairement par un pilote automatique SERVOVIT 9. Le même potentiostat servait d'appareil d'électrolyse aussi bien pour réaliser les dépôts de bioxydes que pour réaliser leur réduction à intensité contrôlée. Les courbes expérimentales étaient enregistrées sur un enregistreur SEFRAM type GRVAC.

La figure 38 montre l'ensemble du dispositif de mesure. La contre-électrode était constituée par un disque de platine de grande surface relative (3,14 cm^2), placé horizontalement sous l'électrode de travail. La prise de potentiel se faisait à l'aide d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité était appliquée contre la paroi du cône de téflon surmontant la microélectrode (91).

II. Résultats expérimentaux

a) Réduction à intensité constante

La figure 39 montre deux courbes caractéristiques de décharge pour β-PbO_2 et pour α-PbO_2 en solution NaOH 10^{-2}M, $NaNO_3$ 0,99M. On observe que seule la variété β-PbO_2 donne lieu à un palier de courant à potentiel constant. La valeur du potentiel du palier ainsi que l'allure générale de la courbe sont très reproductibles. La variété α-PbO_2 au contraire, ne donne pas lieu à un palier de courant. Sa réduction s'amorce à un potentiel de 100 mV supérieur au potentiel correspondant de β-PbO_2. Dans les deux cas on observe une chute brutale du potentiel d'électrode U'_h après qu'une certaine quantité d'électricité ait traversé l'électrode.

Cette quantité d'électricité est appelée "capacité" de

l'électrode. On observe qu'elle est toujours plus faible pour α-PbO_2 que pour β-PbO_2. D'autre part elle est très peu reproductible et il ne nous a pas été possible d'établir une loi de variation de cette capacité en fonction de l'intensité du courant, dans les conditions expérimentales adoptées.

Pour β-PbO_2 la capacité varie de 12 à 20 mC ce qui correspondrait, dans l'hypothèse où la réduction de l'oxyde s'effectuerait en phase solide, à un degré moyen final allant de $PbO_{1,60}$ à $PbO_{1,34}$. Pour α-PbO_2 la capacité varie de 8 à 13 mC environ.

Le palier final, situé vers -0,5 V/ENH, se situe au voisinage du potentiel normal du couple oxydo-réducteur PbO/Pb (-0,580 V/ENH). L'électrode prend alors un aspect gris métallique que lui confère la formation de plomb spongieux. Si on poursuit l'électrolyse au-delà de 25 mC (parties des courbes non représentées sur la figure 39) on observe une seconde chute de potentiel et un troisième palier correspondant à la formation d'hydrogène.

On observe exactement les mêmes allures de courbes de décharge si on utilise des électrodes à poudre de bioxyde β-PbO_2 Merck, p.a.. Ces électrodes, qui seront décrites par ailleurs (92), ont été conçues sur le modèle de celles utilisées par L. BALEWSKI (93) pour étudier la capacité des oxydes de manganèse. Elles sont constituées par 10 mg de poudre compressés à la surface d'une feuille plastique conductrice de l'électricité grâce à une forte charge de carbone. Leur avantage est de permettre d'analyser les produits constitutifs de l'électrode par diffraction X au cours de la décharge.

On a pu ainsi observer qu'aucunes raies étrangères à celles du bioxyde initial n'apparaissent avant que le second palier ne soit atteint et sur lequel on observe l'apparition de raies dues au plomb métallique.

b) Récupération des électrodes

Si après avoir fait passer le courant pendant un certain temps, on interrompt l'électrolyse, et si on observe l'évolution du potentiel de l'électrode en circuit ouvert, on constate que pour β-PbO_2, le potentiel croît et tend vers une valeur constante, indépen-

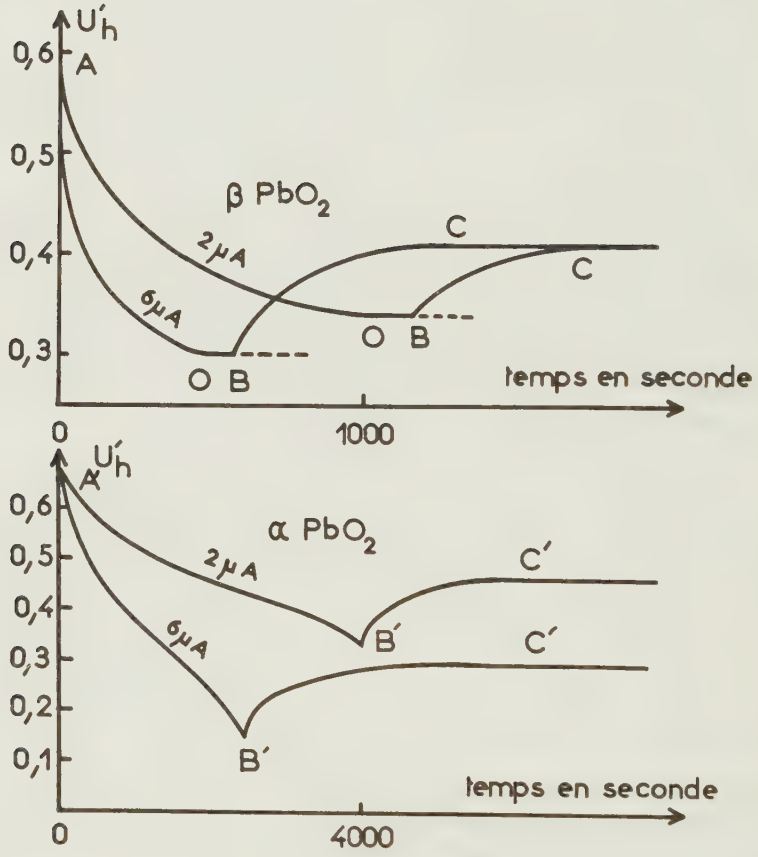


Fig40.

Récupération des électrodes

dante de l'intensité et de la quantité de courant ayant traversé l'électrode (Fig. 40).

Au contraire pour α-PbO_2 on observe que le potentiel, qui croît aussi, tend vers une valeur constante également, mais celle-ci dépend de l'intensité et de la quantité de courant.

c) Courbes de polarisation potentiodynamiques

La figure 41 montre l'allure schématique des courbes obtenues avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn lorsqu'on effectue un balayage complet entre +0,7 V/ENH et -1,2 V/ENH en solution NaOH 10^{-2}M. On observe tout d'abord un ou plusieurs pics, correspondant aux potentiels des paliers (ou pseudo-paliers) des courbes de décharges précédentes à intensité constante, et situés entre +0,7 et 0 Volt environ. Puis l'électrode est passivée jusqu'à l'apparition d'un pic situé au voisinage du potentiel normal du couple oxydo-réducteur PbO/Pb, et correspondant évidemment au second palier des courbes de décharge. Il est suivit d'une brusque élévation de l'intensité du courant due à l'évolution de l'hydrogène. M. MACHTINGER-CONVERS (10) avait constaté, pour β-PbO_2, que la vitesse de balayage influençait l'allure des courbes, les équilibres dynamiques n'étant pas atteints pour des vitesses de balayage trop élevées.

Les figures 42 à 44 montrent les courbes expérimentales obtenues à pH 10, 12 et 14 pour trois vitesses de balayage différentes: 30 mV/mn (courbes 3), 7,5 mV/mn (courbes 2)et 1,25 mV/mn (courbes 1). On y observe que la variété α-PbO_2 se réduit toujours avant la variété β-PbO_2.

En milieu NaOH 1M (Fig. 44), milieu dans lequel il a été montré (10) que la réduction de β-PbO_2 se faisait à l'état d'ions $HPbO_2^-$, on observe deux pics d'intensité quelle que soit la vitesse de balayage (la courbe 3 n'a pas été reproduite pour cette concentration).

En milieu NaOH 10^{-2}M (Fig. 43) on observe toujours un seul pic d'intensité pour α-PbO_2 alors que pour β-PbO_2 on en observe deux ou trois. Le premier, visible sur les courbes 2 et 3 et qui disparaît pratiquement sur la courbe 1, est très réduit et coïncide toujours

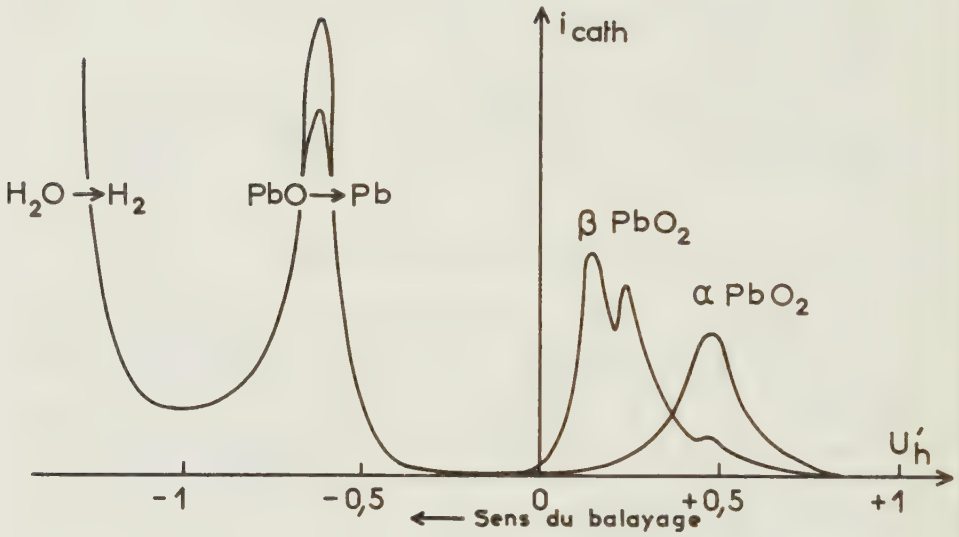


Fig41. Balayage complet à 30mV/mn en soude 10^{-2}M

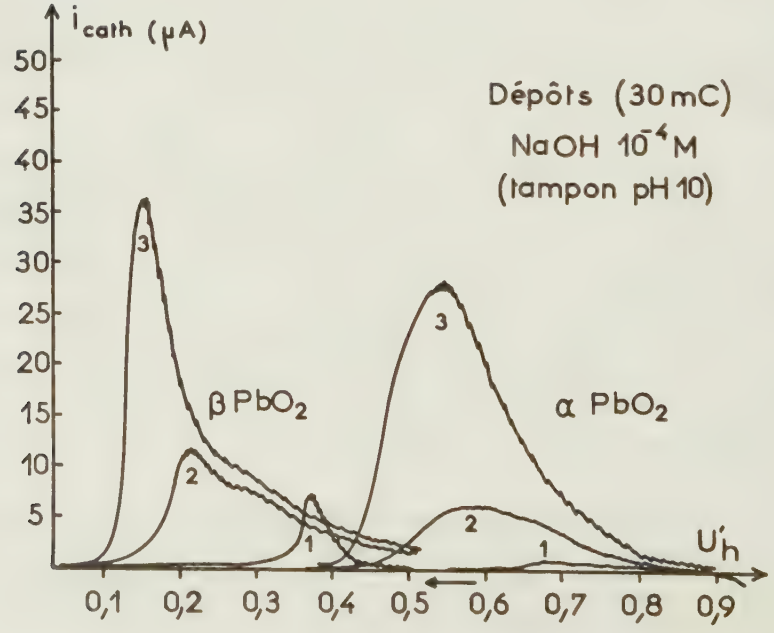


Fig 42. 1)1,25mV/mn, 2)7,5mV/mn, 3)30mV/mn

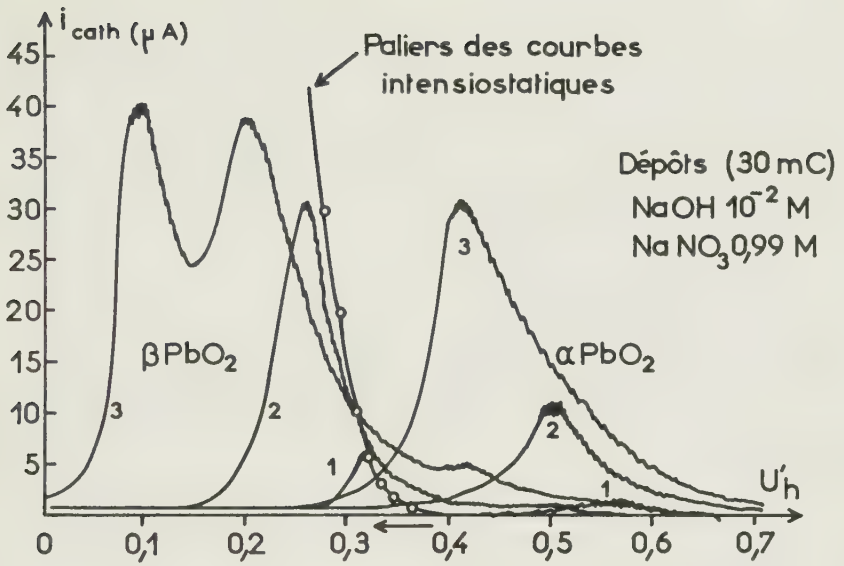

i cath (μ A)
Paliers des courbes
intensiostatiques
Dépôts (30 mC)
NaOH 10⁻² M
Na NO₃ 0,99 M
βPbO₂
αPbO₂
U'h
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
1
2
3

Fig43.

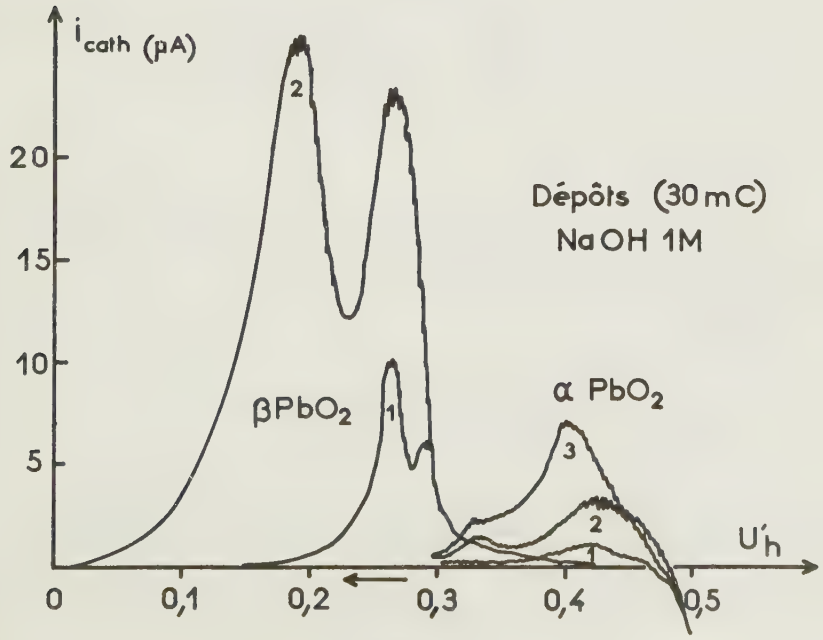

i cath (μA)
Dépôts (30 mC)
NaOH 1M
βPbO₂
α PbO₂
U'h
20
15
10
5
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
1
2
3

Fig44.

avec le pic unique dû à α-PbO_2 et peut, par conséquent, être attribué à des traces de α-PbO_2 présentes dans β-PbO_2, (voir chapitre I, paragraphe I-3). Mais, et cette observation est très importante pour l'interprétation des courbes, on n'observe les deux autres pics qu'à la vitesse la plus élevée (courbe 3), alors qu'on n'observe plus qu'un seul pic aux vitesses inférieures (courbes 2 et 1). Bien que moins nette, la même observation peut être faite au sujet des courbes obtenues à pH 9 (Fig. 42).

On a porté sur la figure 43 les points représentatifs des paliers de potentiels des courbes intensiostatiques en fonction de l'intensité du courant de décharge en solution NaOH 10^{-2}M. On voit qu'à la vitesse de 1,25 mV/mn seulement les équilibres dynamiques sont réalisés à l'électrode, car la courbe obtenue se confond avec la courbe potentiostatique.

La figure 45 montre que la relation entre le potentiel et le logarithme de l'intensité est linéaire, donc du type d'une loi de TAFEL. On détermine :

$$U_h' = 0,362 - 0,055 \log i_{\mu A} \qquad (93)$$

L'incertitude sur la pente est de $\pm$ 0,005, soit 9 %.

III. Interprétation

Les résultats expérimentaux précédents montrent clairement que la variété α-PbO_2 se réduit vraisemblablement selon un mécanisme différent de celui de la variété β-PbO_2.

a) Cas de β-PbO_2

Un certain nombre de remarques permettent d'orienter l'interprétation que l'on peut donner des phénomènes.

1) L'étude coulométrique des courbes de polarisation montre que la surface totale des pics d'intensité de courant cathodique, exprimée en millicoulombs, reste constante quelle que soit la vitesse de balayage, c'est-à-dire que l'on ait trois, deux ou un seul pic.

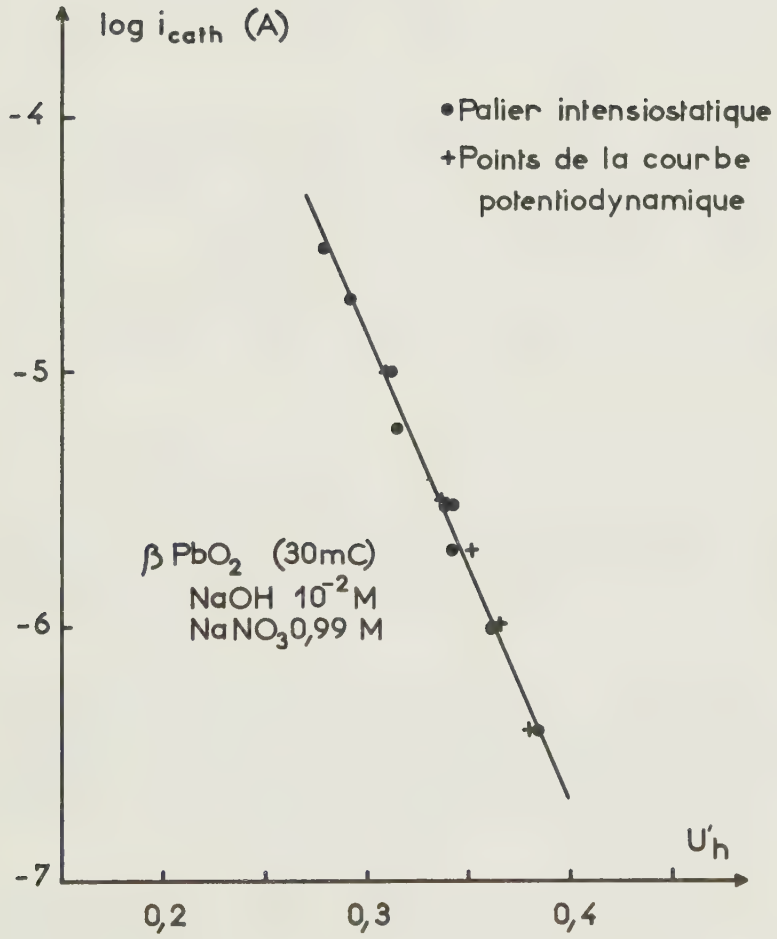

log i_{cath} (A)
-4
-5
-6
-7
•Palier intensiostatique
+Points de la courbe potentiodynamique
β PbO_2 (30mC)
NaOH 10^{-2} M
$NaNO_3$ 0,99 M
U'_h
0,2
0,3
0,4

Fig45.

2) Quelle que soit cette vitesse on obtient toujours le pic situé au voisinage du potentiel normal du couple oxydo-réducteur PbO/Pb, Fig.41, ce qui prouve bien que l'électrode se recouvre toujours de PbO, que la réduction ait donné lieu à trois, deux ou un seul pic.

3) Un balayage en retour montre que l'électrode est passivée: il ne passe plus aucun courant.

4) La coloration de l'électrode varie: de brune elle devient jaune paille une fois la passivation réalisée. Néanmoins même dans cet état les clichés de Debye-Scherrer ne présentent que les raies du bioxyde initial, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut.

5) Dans le cas des électrodes à poudre on observe un dépôt brun de bioxyde de plomb sur l'anode d'autant plus visible que celle-ci est de petite surface (fil de platine). Néanmoins ce dépôt n'est pas quantitatif et une partie du plomb reste sur la cathode.

6) Les pics d'intensité de courant sont nettement dissymétriques. Avec l'électrode vibrante (20 Hz) la partie ascendante montre des oscillations de très faible amplitude, à la fréquence de vibration, alors que la partie descendante s'amorce brusquement et ne présente absolument aucune oscillation de faible amplitude comme précédemment. Une couche protectrice isolante, vraisemblablement PbO, vient passiver l'électrode.

Les remarques 1) et 2) tendent à montrer que la réduction du bioxyde β-PbO_2 procède par deux mécanismes indépendants l'un de l'autre (*) et dont la surtension est fonction de la vitesse de balayage. A vitesse élevée les deux pics correspondants sont séparés, le processus le plus cathodique étant déplacé plus rapidement que l'autre vers les potentiels négatifs.

En effet si les deux pics observés étaient dus à la formation successive de deux oxydes inférieurs (le premier PbO_{1+x} et le second nécessairement PbO), il faudrait admettre qu'à la vitesse lente les deux oxydes puissent se former simultanément, ce qui est peu probable. Si d'autre part on émet l'hypothèse que seul le premier processus se

(*) Le premier pic pouvant être attribué à des traces de α-PbO_2 nous ne le prendrons plus en considération.

produit à vitesse lente le second ne se produisant pas parce que l'électrode est déjà passivée au potentiel correspondant, on ne devrait pas observer la constance de la quantité de courant (remarque 1)). De plus l'oxyde PbO_{1+x} devrait alors donner lieu à un pic d'intensité de courant au voisinage du potentiel normal PbO_{1+x}/Pb, et non au voisinage du potentiel normal PbO/Pb (remarque 2)).

Mécanisme de passivation (vitesse lente)

La figure 46 indique schématiquement le mécanisme de passivation proposé en montrant la variation de la ligne (13) du diagramme tension pH représenté pour les conditions qui règnent à la surface de l'électrode à un instant donné au cours de la réduction.

La réduction proprement dite du bioxyde commence en B selon la réaction (22) :

$$\beta\text{-}PbO_2 + H_2O + 2e \longrightarrow HPbO_2^- + OH^- \qquad (94)$$

Les ions formés sont $HPbO_2^-$ et OH^-, qui doivent être évacués vers le sein de la solution par diffusion. La modification locale de concentration en ions OH^- est certainement beaucoup moins importante que la modification locale de concentration en ions $HPbO_2^-$, les solutions étant tamponnées, et on peut en première approximation la négliger. A la surface de l'électrode, au fur et à mesure que l'intensité de courant augmente, la concentration en ions $HPbO_2^-$ croît (point C), et au point D l'accroissement de la concentration en ions $HPbO_2^-$ n'est plus suffisamment compensé par la diffusion. Il est alors possible au protoxyde PbO de précipiter, la ligne (13) s'étant déplacée vers les pH élevés, étendant localement le domaine d'existence du protoxyde.

Néanmoins il est probable qu'aux potentiels atteints au voisinage du point D' la passivation puisse procéder simultanément suivant la réaction de réduction en phase solide :

$$\beta\text{-}PbO_2 + H_2O + 2e \longrightarrow PbO + 2\,OH^- \qquad (95)$$

Bien entendu dans ce mécanisme les réactions de réduction de β-PbO_2 en $PbO_{1,57}$, $PbO_{1,40}$ et $PbO_{1,33}$ (minium) sont supposées totalement inhibées.

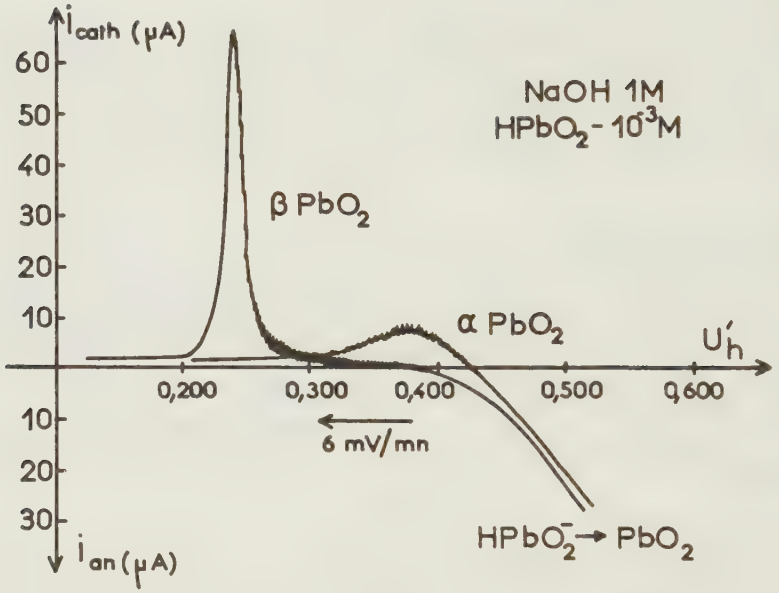

i cath (μA)
60
50
40
30
20
10
NaOH 1M
HPbO2 - 10-3M
β PbO2
α PbO2
U'h
0,200
0,300
0,400
0,500
0,600
6 mV/mn
10
20
30
i an (μA)
HPbO2- → PbO2

Fig46.

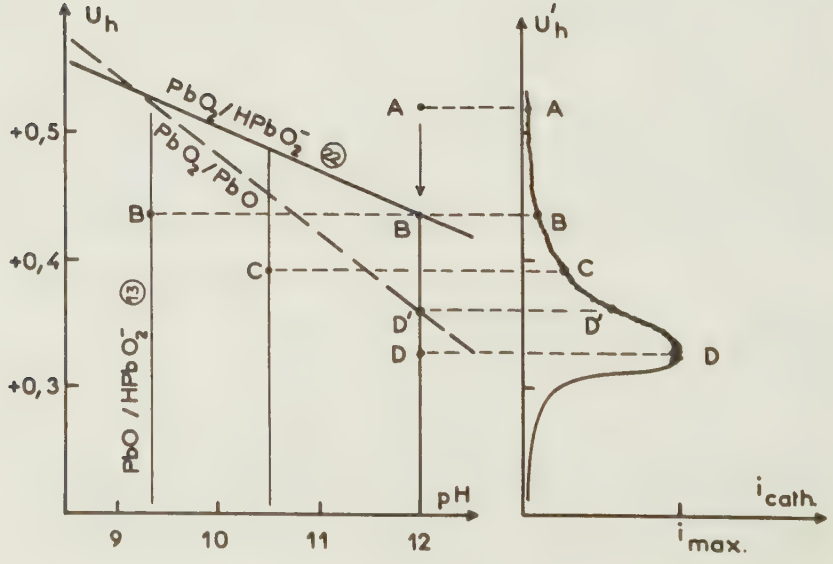

Uh
U'h
PbO2/HPbO2- (2)
PbO2/PbO
PbO/HPbO2- (3)
A
B
C
D'
D
+0,5
+0,4
+0,3
9
10
11
12
pH
icath.
imax.

Fig47.

Existence de deux pics à vitesse élevée

On peut donner deux interprétations, l'une ne mettant en jeu que les réactions précédentes, l'autre tenant compte du recouvrement de l'électrode par une couche d'oxygène naissant monoatomique adsorbée.

Dans le premier cas le premier pic correspondrait à la précipitation du protoxyde PbO et le second à la réduction en phase solide du bioxyde par diffusion à travers la couche de PbO formée.

Mais il a souvent été remarqué (94) (95) (96) que le bioxyde de plomb se recouvre d'une couche d'oxygène adsorbé qui se forme spontanément lorsqu'on le polarise. Il est vraisemblable que le pic à +0,2 V/ENH sur la figure 43 (ou à +0,27 V/ENH sur la figure 44 et à +0,32 V/ENH sur la figure 42) est dû à la réduction de cette couche d'oxygène. Par exemple on voit très bien sur la figure 43 que le premier maximum d'intensité de courant cathodique pour α-PbO_2 est dû à la réduction de l'oxygène formé à +0,5 V/ENH. Ce maximum disparaît sur la courbe correspondante de la figure 46, ainsi que pour β-PbO_2 qui ne présente que le pic de réduction de l'oxyde. Ces dernières courbes ont été obtenues dans une solution de soude 1M contenant des ions $HPbO_2^-$. La réaction de dépôt anodique de bioxyde due à la présence des ions $HPbO_2^-$ inhibe vraisemblablement la formation d'une couche d'oxygène naissant. Cette constatation expérimentale expliquerait également qu'on observe les potentiels thermodynamiques d'équilibre $PbO_2/HPbO_2^-$ et apparemment pas des potentiels mixtes dus à la coexistence des couples oxydo-réducteurs $PbO_2/HPbO_2^-$ et O_{ads}/OH^-, lorsqu'on mesure le potentiel des électrodes à bioxyde en solution NaOH 1M contenant des ions $HPbO_2^-$ à différentes concentrations comme nous l'avons fait au chapitre II.

Droite de TAFEL

Il ressort de ce qui précède que le courant cathodique observé à vitesse lente est en fait un courant mixte provoqué par les deux réactions simultanées :

$$O_{ads} + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- \qquad (96)$$

$$\beta\text{-}PbO_2 + H_2O + 2e \longrightarrow OH^- + HPbO_2^- \qquad (94)$$

Dans le cas général d'une réaction électrochimique réalisée de telle manière que les espèces produites se trouvent à une concentration fixée dans la solution on a, à partir d'une surtension η telle qu'on puisse négliger l'effet de la réaction inverse (en général 100 mV), la relation :

$$i = i_o \exp - \frac{n \alpha F}{RT} \eta \qquad (97)$$

en supposant le processus cathodique. η est la surtension par rapport au potentiel d'équilibre, i_o le courant d'échange, n le nombre d'électrons échangés et α le coefficient de transfert.

Lorsque la solution ne contient pas les espèces produites, ce qui est ici le cas de la seconde réaction, réalisée en absence d'ions $HPbO_2^-$, η et i_o n'ont pas de significations précises, si bien qu'il vaut mieux écrire :

$$i = A \exp \frac{n \alpha F}{RT} U_h' \qquad (98)$$

U_h' étant le potentiel réactionnel rapporté à l'électrode normale à hydrogène, et A une grandeur dépendant du potentiel d'équilibre et du courant d'échange correspondant aux conditions instantanées existant à la surface de l'électrode. A peut être considérée comme une constante en première approximation.

Dans le cas présent le courant total est donné par la relation :

$$i = A_1 \exp - \frac{2\,\alpha_1 F}{RT} U'_h + A_2 \exp - \frac{2\,\alpha_2 F}{RT} U'_h \qquad (99)$$

les indices 1 se rapportant à la réduction de l'oxygène atomique (réaction (96)), et les indices 2 à celle du bioxyde (réaction (94)). Le courant total i sera une fonction exponentielle de U'_h si les coefficients de transferts des deux réactions sont identiques ou pratiquement égaux à la précision expérimentale près, le nombre d'électrons échangés étant le même. On a alors, en désignant par α la valeur commune moyenne de α_1 et de α_2 :

$$i = C \exp - \frac{2\,\alpha\, F}{RT} U'_h \qquad (100)$$

avec $C = A_1 + A_2$

d'où :

$$U'_h = \text{constante} - \frac{2{,}3RT}{2\alpha F} \log_{10} i \qquad (101)$$

Compte tenu de l'équation (93) on trouve

$$\alpha_1 \simeq \alpha_2 \simeq \alpha = 0{,}54 \pm 0{,}05$$

Cette valeur est très proche de 1/2, valeur fréquente des coefficients de transferts.

b) Cas de α-PbO_2

Il est difficile de se prononcer actuellement sur le mécanisme de réduction de α-PbO_2. Théoriquement la différence devrait être moins prononcée entre les comportements cathodiques de α-PbO_2 et de β-PbO_2.

H.B. MARCK Jr. (97) avait déjà remarqué que le mécanisme de la réduction des deux variétés en milieu sulfurique concentré était

vraisemblablement différent. Il semble que pour β-PbO_2 le dépôt de SO_4Pb, qui dans ce cas est le produit final de la réduction, se forme par précipitation sur la surface de l'électrode après passage en solution d'une espèce réduite de Pb(II) (non précisée), alors que pour α-PbO_2 SO_4Pb se forme directement à la surface de l'électrode.

L'allure des courbes potentiodynamiques et intensiostatiques fait penser à un mécanisme de réduction en phase solide mais il faudrait alors être certain que les états de surface des deux variétés sont comparables. Dans l'état actuel de nos recherches nous ne connaissons ni le facteur de rugosité, ni la porosité de deux modifications de bioxydes que nous avons soumis à l'expérience, si bien que toute conclusion au sujet de α-PbO_2 serait prématurée.

CONCLUSIONS

Nous avons tout d'abord montré le rôle que joue l'eau de constitution dans le bioxyde β-PbO_2 : cette eau tend certainement à maintenir stable la structure du bioxyde et ne peut être entièrement chassée sans que la phase inférieure n'apparaisse. Une étude électrochimique analogue serait certainement indiquée pour la variété α-PbO_2 car elle confirmerait sans doute à son sujet cette particularité qui a été mise en évidence grâce à l'analyse par les rayons X.

Nous avons établi ensuite que les oxydes intermédiaires PbO_{1+x} sont thermodynamiquement stables à température ordinaire quand on les prépare par décomposition thermique du bioxyde β-PbO_2, et que la conclusion contraire souvent faite au sujet du sesquioxyde hydraté Pb_2O_3, $3H_2O$ étudié par S. GLASSTONE (17) ne doit pas leur être étendue. Si un certain doute peut encore subsister au sujet de l'oxyde intermédiaire inférieur $Pb_{12}O_{17}$, il semble que le fait est bien établi pour l'oxyde supérieur $Pb_{12}O_{19}$ (ou $PbO_{1,57}$). En effet ce dernier se comporte comme le minium Pb_3O_4, oxyde stable, dans toutes les expériences où nous les avons soumis conjointement. Il nous a par conséquent été possible de donner des valeurs d'enthalpies libres de formation et de constantes de solubilité qui caractérisent les oxydes intermédiaires comme elles caractérisent PbO_2, Pb_3O_4 et PbO.

En solution, nous avons mesuré la valeur de la constante de vitesse de la réaction de réduction de l'ion métaplombate $PbO_3^=$ en ion hydrogénoplombite $HPbO_2^-$ sur cathode de mercure. Des essais ont montré que sur cathode de platine la surtension est du même ordre de grandeur, donc également la constante de vitesse. L'extrême petitesse de cette constante rend compte de l'observation déjà ancienne de l'impossibilité d'obtenir des valeurs stables de potentiels d'électrodes pour le couple oxydo-réducteur $PbO_3^=$ / $HPbO_2^-$.

Enfin, les différences de réactivités entre les deux variétés de bioxydes de plomb apparaissent nettement lorsqu'on les réduit à une cathode, en milieu alcalin. La différence d'enthalpie libre

de formation que nous avons obtenue en établissant l'enthalpie libre de formation de α-PbO_2, montre que cette dernière variété est la moins stable. Néanmoins cette différence est trop faible pour expliquer entièrement la grande différence de réactivité, et il faudra plutôt en chercher l'explication dans la différence de texture des dépôts électrolytiques en essayant d'atteindre leur rugosité et leur porosité. L'étude de la variété α-PbO_2 se révèle ainsi être une voie de recherches pleine de promesses pour l'avenir et la continuation logique de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. KATZ, Ann. Chimie, 5, 5, 1950

(2) J.D. KONDRACHOV, A.J. ZASLAVSCI et S.S. TOLKATCHEV, Dok. Akad. Nauk. SSSR, 75, 559, 1950

(3) H. BODE et E. VOSS, Angew. Chem., 68, N° 15, 1053, 1956

(4) R. WEISS et R. FAIVRE, C.R. Acad. Sci., 245, a)1629, b)2513, 1957

(5) R. WEISS, Thèse, 1959, NANCY

(6) G. BUTLER et J.L. COPP, J. Chem. Soc., 145, 725, 1956

(7) J.S. ANDERSONS et M. STERNS, J. inorg. nucl. chem., 11, 272, 1959

(8) L. SEIGNEURIN et J. BRENET, C.R. Acad. Sci., 245, 1427, 1957
246, 1187, 1958

(9) L. SEIGNEURIN, 2ème thèse, 1960, STRASBOURG

(10) M. MACHTINGER-CONVERS, Thèse, 1960, PARIS

(11) P. CHARTIER, Bull. Soc. chim., 1967, N° 8, p.2706

(12) W. WERNICKE, Ann. Phys. Chem., 141, 109, 1870

(13) H. BECQUEREL, Ann. Phys. Chem., 8, 405, 1843

(14) .. BEETZ, Ann. Phys. Chem., 61, 209, 1844

(15) V. ZOTIER, Bull. Soc. chim., 13, 61, 1913

(16) G. GRUBE, Z. Elektrochem., 28, 273, 1922

(17) S. GLASSTONE, J. chem. Soc., 121, 1456, 1922

(18) F. JIRSA, Z. Phys. Chem. (LEIPZIG), 94, 1, 1920

(19) G.L. CLARCK, N.C. SCHIELTZ et T.T. QUIRKE, J. amer. chem. Soc., 59, 2305, 1937

(20) W.B. WHITE et R. ROY, J. amer. ceram. Soc., 47, 242, 1964

(21) S.T. GROSS, J. amer. chem. Soc., 63, 1168, 1941

(22) A. BYSTRÖM, Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., A25, N° 13, 1947 et B17, N° 8 , 1943

(23) Earl M. OTTO, J. electrochem. Soc., 113, 525, 1966

(24) F. FISCHER et H. PLOETZE, Z. anorg. Chem., 75, 15, 1922

(25) M. LEBLANC et E. EBERIUS, Z.Phys.Chem., (LEIPZIG), 160, 129, 1932

(26) E.RENCKER, Bull. Soc. chim., 3, 981, 1936

(27) G.L. CLARCK et R. ROWAN, J. amer. chem. Soc., 63, 1305, 1941

(28) A. BYSTRÖM, Arkiv. Kemi, Mineral, Geol., A20, N° 11, 1945

(29) P. LAFFITTE et C.B. HOLTERMANN, C.R. Acad. Sci., 204, 1813, 1937

(30) C.B. HOLTERMANN, Ann. Chim., 14, 121, 1940

(31) R. WEISS et R. FAIVRE, XVIème congr. intern. chim. pure et appl. PARIS, 1957

(32) R.T. ANGSTADT, C.J. VENUTO et P. RÜETSCHI, J. electrochem. Soc. 109, 177, 1962

(33) S.S. TOLKATCHEV, Vestnik Leningradskoya Universiteta N° 4, 1958

(34) U.B. THOMAS, J. (and Trans.) electrochem. Soc., 94, 42, 1948

(35) P. RÜETSCHI et B.D. CAHAN, J. electrochem. Soc., 105, 369, 1958

(36) G. STREINTZ et B. NEUMANN, Ann. Phys. Chem., 41, 97, 1890

(37) J.A. MULLER, Bull. Soc. chim., 5, 1162, 1938

(38) M. LEBLANC et E. EBERIUS, Z. Anal. Chem., 89, 80, 1932

(39) A.V. PAMFILOV, Z. Anal. Chem., 88, 23, 1932

(40) A.V. PAMFILOV et E.G. IVANČEVA, Z. Anal. Chem., 79, 186, 1929

(41) L. BALEWSKI, J. BRENET, G. COEFFIER et P. LANÇON, C.R. Acad. Sci., 260, 106, 1965

(42) J.P. BRENET, G. COEFFIER et J.P. GABANO, C.I.T.C.E., 13ème Réunion, 1962

(43) W.M. LATIMER, Electrode Potentials, 2ème édition, Prentice Hall, New-York, 1952, p.152

(44) W.J. HAMER et D.N. CRAIG, J. electrochem. Soc., 104, 206, 1957

(45) G.C. ÅKERLÖF et G. KEGELES, J. amer. chem. Soc., 62, 620, 1940

(46) P. RÜETSCHI, J. SKLARCHUK et R.T. ANGSTADT, Electrochimica Acta, 8, 333, 1963

(47) K.J. VETTER, Electrochemical Kinetics, 1ère édition, Academic Press, New-York, 1967, p.717

(48) K.J. VETTER, Z. Elektrochemie, 66, 577, 1962

(49) H. BODE, A.SCHMIER et D. BERNDT, Z. Elektrochemie, 66, 586, 1962

(50) G.S. BELL et R. HUBER, J. electrochem. Soc., 111, 1, 1964

(51) A. KITTEL, Beiträge zum Mechanismus der Elektrischen Leitung in PbO_2 und Se, Diss. Prag, Czechoslov., 1944

(52) M. POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques, 1ère édition, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963

(53) D. FOUQUE, P. FOUILLOUX, P. BUSSIERE, D. WEIGEL et M. PRETTRE, J. chim. phys., 62, 1088, 1965

(54) R.H. GERKE, Chem. Revs., 1, 377, 1925

(55) F. FRIED, Z. Phys. Chem., (LEIPZIG), 123, 406, 1926

(56) R. ROY, Bull. Soc. chim., 5ème série, 1965, N° 4, p.1065

(57) B. HALLIWELL, J. inorg. nucl. chem., 27, 1005, 1965

(58) P. CHARTIER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem.,68, 407, 1964

(59) D.M. KERN, Coll. Czech. chem. Comm., 68, 407, 1964

(60) P. DELAHAY, J. amer. chem. Soc., 75, 1430, 1953

(61) J. KOUTECKÝ, Chem. Listy, 47, 323, 1953

(62) I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE, Polarography, 2ème édition, Interscience, New-York, 1952, T1, a)p.215, b)p.52

(63) J.J. LINGANE, Chem. Revs., 29, 1, 1941

(64) G. PERRAULT et J. BRENET, Electrochimica Acta, 5, 13, 1961

(65) P.A. ADAMECK, J. DOLEZAL et J. ZYKA, Microchemia, 8, 1, 1964

(66) J.V. TAYLOR et R.E. SMITH, Anal. chem., 22, 495, 1950

(67) D. ILKOVIČ, Coll. czech. chem. Comm., 6, 498, 1934

(68) M. von STACKELBERG, Z. Elektrochem., 45, 644, 1939

(69) H. STREHLOV et M. von STACKELBERG, Z. Elektrochem., 54, 51, 1950

(70) D. Mac GILLAVRY et E.K. RIDEAL, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 56, 1013, 1937

(71) J. KOUTECKÝ, Chem Listy, 47, 9, 1953 et 47, 323, 1953

(72) J. KOUTECKÝ, Coll czech. chem. Comm., 18, 311, 1953

(73) P. DELAHAY, New Instrumental Methods in Electrochemistry, 1ère édition, Interscience, New-York, 1954, p.32

(74) H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, Conduction of heat in solids,Oxford, University Press, London, 1947, p.373

(75) P. KIVALO, K.B. OLDHAM et H.A. LAITINEN, J. amer. chem. Soc., 75, 4148, 1953

(76) R. BRDICKA, Coll. czech. chem. Comm., 19, 41, 1954

(77) K.J. VETTER, Z. Physik. Chem., (LEIPZIG), 194, 284, 1950

(78) K.J. VETTER, Z. Elektrochem., 56, 1952, 1952

(79) H. TÖPELMAN, J. Prakt. Chem., 229, 351, 1929

(80) P. CHARTIER et J. BRENET, C.R. Acad. Sci., 255, 100, 1962

(81) J. BRENET, C.I.T.C.E., 8ème réunion, 1956

(82) W.H. BECK, R. LIND et W.F.K. WYNNE-JONES, Trans. Farad. Soc., 50, 147, 1950

(83) W.H. BECK, P. JONES et W.F.K. WYNNE-JONES, Trans. Farad. Soc., 50, 1249, 1950

(84) H.B. MARCK, Jr., et W.C. VOSBURGH, J. electrochem. Soc., 108, 615, 1961

(85) J. BURBANK, J. electrochem. Soc., 104, 693, 1957

(86) S. IKARI, S. YOSHIZAWA et S. OKADA, J. electrochem. Soc. Japan, Overseas edition, 27, E223, 1959

(87) P.V.V. RAO et H.V.K. UDUPA, Electrochimica Acta, 10, N°7, 651,1965

(88) S. GHOSH, Thèse d'Université, 1966, STRASBOURG

(89) J. CLAVILIER, C.R. Acad. Sci., 257, 3889, 1963

(90) J.C. BONTRON, C.R. Acad. Sci., 261, 417, 1965

(91) J. REYNAUD, Thèse, 1967, STRASBOURG

(92) P. CHARTIER et R. POISSON, Oxydes de Rhénium, en préparation

(93) J. BALEWSKI, Thèse d'Université, 1965, STRASBOURG

(94) R.F. AMLIE, J.B. OCKERMAN et P. RÜETSCHI, J. electrochem. Soc., 108, N°4, 377, 1961

(95) P. RÜETSCHI, J.B. OCKERMAN et R.F. AMLIE, J. electrochem. Soc., 107,N° 4, 1960

(96) P. JONES, H.R. THIRSK et W.F.K. WYNNE - JONES, Trans. Farad. Soc., 50, 972, 1956

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE PLOMB ET LES OXYDES DE PLOMB 2

I. Etats ionisés et oxydes de plomb 2
II. Données cristallographiques 14
III. Données électriques 15
IV. Formalisme et dosage des oxydes 17

CHAPITRE II: ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME PLOMB OXYGENE.. 25

I. Introduction 25
II. Equilibres des deux variétés de bioxydes de plomb avec les ions hydrogénoplombites en milieu NaOH 1M 27
III. Etude des phases du système plomb-oxygène $1 > X > 0,73$ 33
IV. Etude des phases du système plomb-oxygène $0,73 > X > 0,33$ 45

CHAPITRE III: ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME PLOMB-OXYGENE

I. Grandeurs thermochimiques 55
II. Diagramme de M. POURBAIX 59

CHAPITRE IV : ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES IONS HYDROGENO-PLOMBITE ET METAPLOMBATE 67

I. Introduction 67
II. Cas de l'ion hydrogénoplombite 70
III. Cas de l'ion métaplombate 76
IV. Etude cinétique de la réaction : $Pb(IV) + 2e \longrightarrow Pb(II)$ en soude 5M 81

CHAPITRE V : SOLUBILITE DES OXYDES DE PLOMB β-PbO_2, $PbO_{1,57}$ et $PbO_{1,33}$ (MINIUM) EN MILIEU ALCALIN 95

I. Dissolution des oxydes dans la soude normale 95
II. Dissolution des oxydes dans la soude 1M à 5M 104

CHAPITRE VI : REDUCTION CATHODIQUE DE α-PbO_2 ET DE β-PbO_2 EN MILIEU ALCALIN 110

I. Introduction 110

II. Résultats expérimentaux 112

III. Interprétation 118

CONCLUSIONS 127

BIBLIOGRAPHIE 129

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Propriétés semi-conductrices des complexes
à transfert de charge".

Strasbourg, le 2 Avril 1968
Le Président du Jury,
signé : J.BYE

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 2 Avril 1968
Le Doyen,
signé: J.H.VIVIEN